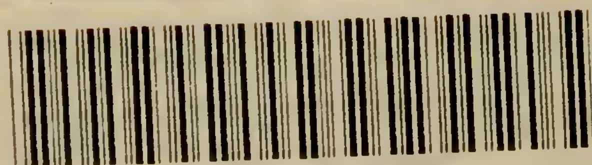

22102074125

Med
K1989

TRAITÉ

DE CHIMIE

MINÉRALE ET ORGANIQUE

Droits de traduction et de reproduction réservés.

7837-87. Corbeil. — Imprimerie Crété.

86401.

TRAITÉ
DE CHIMIE
MINÉRALE ET ORGANIQUE

COMPRENANT

LA CHIMIE PURE ET SES APPLICATIONS

PAR MM.

Ed. WILLM
Professeur
à la Faculté des sciences de Lille.

M. HANRIOT
Professeur agrégé
à la Faculté de médecine de Paris.

TOME IV

CHIMIE ORGANIQUE

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1889

9836 230

WELLCOME INSTITUTE
LIBRARY

Coll.	welMOmec
Call	
No.	QD

TRAITÉ

DE CHIMIE

MINÉRALE ET ORGANIQUE

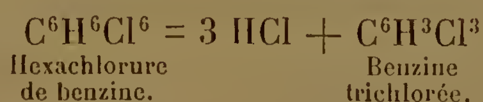
CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE VI

SÉRIE AROMATIQUE

On désigne sous le nom de *composés aromatiques* des corps qui se rattachent tous à la benzine, et présentent entre eux une grande analogie dans les modes de formation et les propriétés générales.

Ces composés diffèrent de ceux de la série grasse par de nombreux caractères : 1° ils renferment relativement beaucoup moins d'hydrogène et se comportent cependant comme des corps saturés. Cette règle présente cependant des exceptions. Ainsi la benzine C^6H^6 peut fixer du chlore en donnant l'hexachlorure de benzine $C^6H^6Cl^6$; mais, d'une part, ce fait est exceptionnel et ne se reproduit ni pour ses homologues tels que le toluène, le xylène, etc., ni pour ses dérivés hydroxylés ou nitrés. De plus cet hexachlorure de benzine est peu stable, car il se décompose dès que l'on le chauffe en acide chlorhydrique et benzine trichlorée :



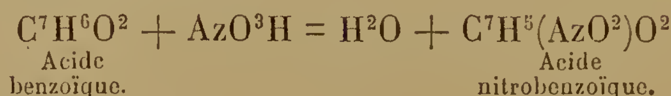
$$\underset{\text{Hexachlorure de benzine.}}{C^6H^6Cl^6} = 3\,HCl + \underset{\text{Benzine trichlorée.}}{C^6H^3Cl^3}$$

Or ce dernier corps est un produit de substitution de la benzine, et correspond à la même saturation que la benzine elle-même.

Les composés d'addition de la benzine sont donc peu stables,

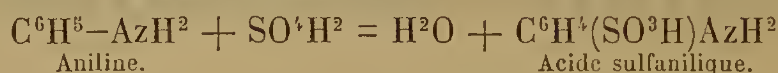
et nous sommes ainsi conduits à admettre que la benzine est le composé de cette série où la saturation des atomes est satisfaite.

2° Les composés aromatiques et ceux de la série grasse se comportent sous l'action des réactifs d'une façon différente. Ainsi, pour prendre les deux exemples les plus saillants, l'acide nitrique, qui, avec les corps de la série grasse, donnait des produits d'oxydation, remplace dans les composés aromatiques un atome d'hydrogène par un groupe AzO^2.



$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + AzO^3H = H^2O + \underset{\text{Acide nitrobenzoïque.}}{C^7H^5(AzO^2)O^2}$$

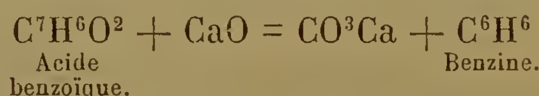
L'acide sulfurique agit de même en substituant un atome d'hydrogène par un groupe SO^3H.



$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + SO^4H^2 = H^2O + \underset{\text{Acide sulfanilique.}}{C^6H^4(SO^3H)AzH^2}$$

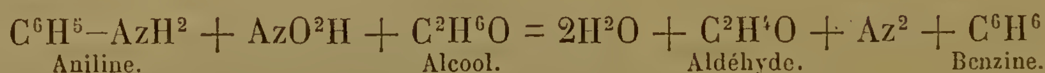
Or ces deux réactions n'ont pas leur analogue dans la série grasse. Enfin, les propriétés des composés oxhydrilés, amidés, chlorés, etc., diffèrent notablement de celles que nous avons constatées pour les composés correspondants de la série grasse.

3° Le fait qui permet de grouper tous ces corps et de les considérer comme formant une même série est leur transformation plus ou moins simple, mais toujours possible en benzine : ainsi, l'acide benzoïque se transforme facilement en benzine quand on le chauffe avec une base.



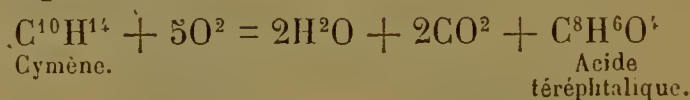
$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + CaO = CO^3Ca + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

L'aniline, traitée par l'acide nitreux et l'alcool, se convertit en benzine.



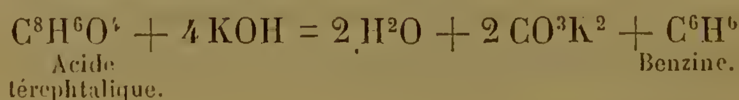
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + AzO^2H + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = 2H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + Az^2 + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Si nous prenons le *cymène* $C^{10}H^{14}$ ou l'essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$, l'oxydation les convertira d'abord en acide carbonique et acide téréphtalique :



$$\underset{\text{Cymène.}}{C^{10}H^{14}} + 5O^2 = 2H^2O + 2CO^2 + \underset{\text{Acide téréphtalique.}}{C^8H^6O^4}$$

et ce dernier, chauffé avec de la potasse, se dédouble en acide carbonique et benzine :

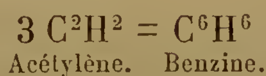


$$\underset{\text{Acide téréphtalique.}}{C^8H^6O^4} + 4\,KOH = 2\,H^2O + 2\,CO^3K^2 + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Ainsi les composés les plus compliqués de cette série peuvent toujours être ramenés à la benzine; et inversement, en partant de la benzine, on peut réaliser la synthèse de tous les corps de ce groupe.

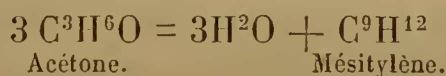
757. — Passage de la série grasse à la série aromatique. — Est-ce à dire que la série grasse et la série aromatique n'aient aucun point commun et que l'on ne puisse réaliser la synthèse de composés d'un de ces groupes au moyen de corps appartenant à l'autre ? Nous allons montrer par quelques exemples la possibilité de passer d'une série à l'autre.

M. Berthelot a pu réaliser la synthèse de la benzine en chauffant l'acétylène au rouge sombre :



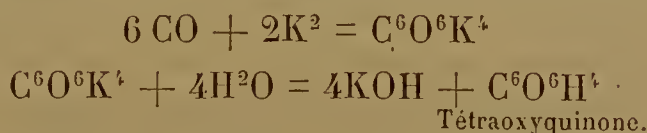
$$\underset{\text{Acétylène.}}{3\,C^2H^2} = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

L'acétone, chauffée avec l'acide sulfurique concentré, se déshydrate et donne naissance au *mésitylène :*



$$\underset{\text{Acétone.}}{3\,C^3H^6O} = 3H^2O + \underset{\text{Mésitylène.}}{C^9H^{12}}$$

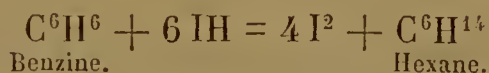
enfin, l'oxyde de carbone est absorbé par le potassium et le produit, décomposé par l'eau, fournit la *tétraoxyquinone :*



$$6\,CO + 2K^2 = C^6O^6K^4$$

$$C^6O^6K^4 + 4H^2O = 4KOH + \underset{\text{Tétraoxyquinone.}}{C^6O^6H^4}$$

Les transformations inverses sont encore plus faciles à réaliser. L'acide iodhydrique, saturé à 0°, convertit à 300° la benzine en hexane normal.



$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + 6\,IH = 4\,I^2 + \underset{\text{Hexane.}}{C^6H^{14}}$$

De même l'oxydation de l'acide benzoïque par le permanganate de potassium donne de l'acide oxalique; celle du camphre par l'acide nitrique fournit l'acide camphorique, etc.

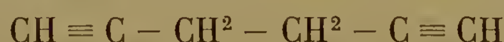
Mais il importe de noter qu'aucune de ces réactions n'est réversible, qu'elles se font généralement à température élevée ou sous l'influence de réactifs très énergiques, et que les propriétés des deux termes de la réaction ne sont aucunement comparables. Il y a donc eu une modification profonde dans la structure des deux composés. Enfin, ajoutons que le nombre des réactions qui permettent de passer d'une série à l'autre est très restreint.

758. — La benzine envisagée comme noyau des corps

aromatiques. — Nous sommes ainsi conduits à considérer la benzine comme l'hydrocarbure fondamental de la série aromatique, de même que nous avons pris le méthane pour point de départ de tous les composés de la série grasse. Et, de fait, il existe la plus grande analogie entre ces deux corps. Ils présentent la même résistance vis-à-vis des réactifs, principalement vis-à-vis des agents d'oxydation ; enfin, l'un et l'autre sont les termes les plus simples de leur série.

Il est en effet à remarquer que l'on ne connaît point de composé aromatique contenant moins de 6 atomes de carbone. C'est donc de la constitution de la benzine que découlera celle de tous les composés aromatiques.

La benzine fonctionne comme un corps saturé, ou du moins semble représenter le type le plus stable de cette série, ses composés d'addition se détruisant sous l'influence des causes les plus faibles pour revenir au type de la benzine. D'autre part sa faible teneur en hydrogène, rapprochée de la tétratomicité du carbone, nous force à admettre que dans ce composé les atomes de carbone échangent plusieurs affinités. C'est déjà par cette hypothèse que nous avons (voir t. III, p. 74) représenté la constitution des composés non saturés. Or il existe une différence profonde entre les corps non saturés et les composés aromatiques. Ainsi, on connaît un isomère de la benzine, le *dipropargyle* C^6H^6 qui a pour constitution



$$CH \equiv C - CH^2 - CH^2 - C \equiv CH$$

Ce corps peut fixer 8 atomes d'hydrogène ou de chlore, en revenant au type plus stable de l'hexane normal. On connaît également un autre isomère de la benzine, récemment décrit par M. Griner et ayant pour formule :



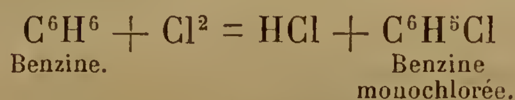
$$CH^3 - C \equiv C - C \equiv C - CH^3$$

Or ces deux composés sont véritablement non saturés, car ils fixent avec la plus grande facilité du chlore, du brome, de l'acide hypochloreux, sans pouvoir donner par ces réactifs des produits de substitution. Ces réactions, bien différentes de celles que présentent la benzine et ses dérivés, justifient la distinction que nous avons établie dès le début entre les doubles liaisons des atomes de carbone et celles que l'on suppose exister dans les corps non saturés ; c'est cette considération qui nous avait conduit à l'hypothèse des affinités libres pour les corps non saturés.

Trois grandes méthodes nous permettent d'étudier la constitution d'un corps : la synthèse, l'étude des produits de dédoublement, et celle des produits de substitution. Or la synthèse de la benzine n'a que peu éclairci sa constitution; nous savons en outre qu'elle offre vis-à-vis des réactifs une stabilité très grande et n'offre pas de dédoublement simple. Seuls, les dérivés de substitution pourront donc nous éclairer sur sa structure moléculaire.

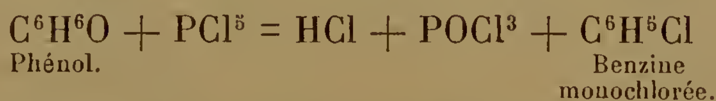
759. — Isomérie des dérivés de substitution de la benzine. — La benzine échange facilement un ou plusieurs de ses atomes d'hydrogène contre un atome de chlore ou de brome, un oxhydrile, un groupe AzO^2 ou SO^3H, et il est très facile de revenir de ces dérivés de substitution à la benzine elle-même, ce qui montre que dans ces réactions le noyau n'a pas été modifié.

On peut obtenir de bien des façons différentes un même dérivé monosubstitué de la benzine. Ainsi la benzine monochlorée C^6H^5Cl peut être préparée par l'action du chlore sur la benzine :



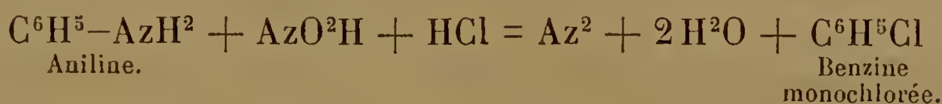
$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + Cl^2 = HCl + \underset{\text{Benzine monochlorée.}}{C^6H^5Cl}$$

ou par l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol :



$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^6O} + PCl^5 = HCl + POCl^3 + \underset{\text{Benzine monochlorée.}}{C^6H^5Cl}$$

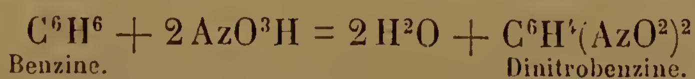
ou bien en traitant l'aniline par l'acide nitreux et l'acide chlorhydrique :



$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + AzO^2H + HCl = Az^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Benzine monochlorée.}}{C^6H^5Cl}$$

Or une étude attentive des benzines monochlorées obtenues dans ces diverses réactions montre leur parfaite identité. Il semble donc n'exister qu'un seul dérivé monosubstitué de la benzine.

Les dérivés bisubstitués peuvent au contraire exister sous trois formes isomériques. Ainsi, en traitant la benzine par l'acide nitrique fumant, on peut obtenir trois *dinitrobenzines* différentes :



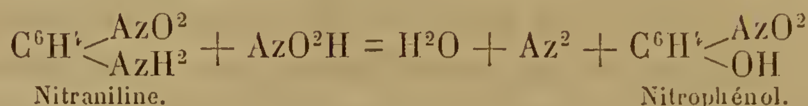
$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + 2\,AzO^3H = 2\,H^2O + \underset{\text{Dinitrobenzine.}}{C^6H^4(AzO^2)^2}$$

que l'on peut séparer grâce à leur inégale solubilité dans l'alcool. L'une fond à 118°, la seconde à 90°, la troisième à 172°. Cette isomérie se maintient dans tous leurs dérivés; ainsi, chacune

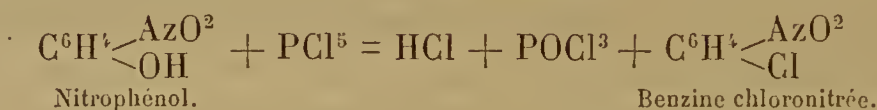
d'entre elles, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, serait partiellement réduite d'après l'équation :



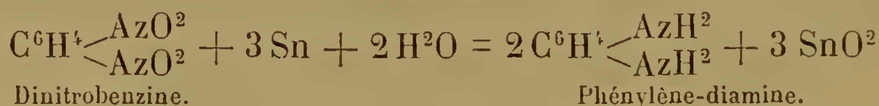
Cette *nitraniline* serait convertie en *nitrophénol* par l'action de l'acide azoteux et de la potasse.



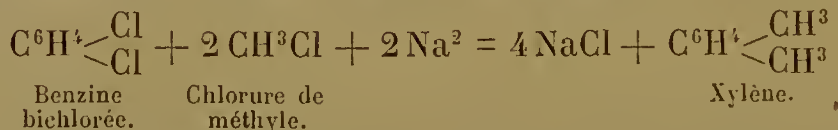
et celui-ci serait transformé en *benzine chloronitrée* par l'action du perchlorure de phosphore.



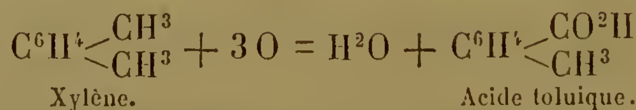
La dinitrobenzine primitivement employée, traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, aurait subi une réduction plus complète ; les deux groupes AzO^2 se réduisant à l'état d'amidogène AzH^2, on aurait eu la *phénylène-diamine.*

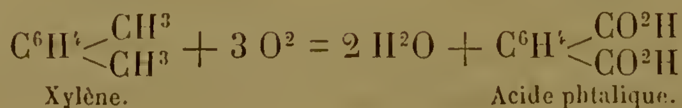


Par une suite de réactions semblables, la phénylène-diamine donnerait naissance à un *diphénol* $C^6H^4<^{OH}_{OH}$, à une *benzine dichlorée* $C^6H^4<^{Cl}_{Cl}$. Ce dernier composé va nous permettre d'en obtenir de nouveaux. En effet, traité par le chlorure de méthyle et le sodium, il donne naissance à un hydrocarbure, le *xylène.*



et l'oxydation de celui-ci le convertit d'abord en *acide toluique*, puis en *acide phtalique.*





Cette longue suite de transformations peut s'opérer par des réactions simples en partant de chaque dinitrobenzine, et nous sommes en droit d'admettre que dans tous ces composés les divers groupes substituant les deux atomes d'hydrogène de la benzine primitive occupent la même place que dans la dinitrobenzine qui nous a servi de point de départ.

Or nous avons dit qu'il existait trois dinitrobenzines isomères. Chacune donnant naissance à un cycle de réactions semblable, nous aurons ainsi trois séries de composés isomères, ainsi que le montre le tableau suivant :

	SERIE ORTHO		SÉRIE MÉTA		SÉRIE PARA	
	POINTS de fusion.	POINTS d'ébullition	POINTS de fusion.	POINTS d'ébullition	POINTS de fusion.	POINTS d'ébullition
$C^6H^4{<}^{AzO^2}_{AzO^2}$	117°,9	»	89°,9	»	172°	»
$C^6H^4{<}^{AzO^2}_{AzH^2}$	71°,5	»	109°,9	»	145°,9	»
$C^6H^4{<}^{AzO^2}_{OH}$	45°	214°	96°	»	114°	»
$C^6H^4{<}^{AzO^2}_{Cl}$	32°,5	243°	48°	233°	83°	242°
$C^6H^4{<}^{AzH^2}_{AzH^2}$	99°	252°	63°	287°	140°	267°
$C^6H^4{<}^{OH}_{OH}$	104°	245°	110°	271°	169°	»
$C^6H^4{<}^{Cl}_{Cl}$	liquide	179°	liquide	172°,1	56°,4	238°
$C^6H^4{<}^{CH^3}_{CH^3}$	—22°	142°	»	137°,5	15°	136°,5
$C^6H^4{<}^{CO^2H}_{CH^3}$	102°	»	109°,5	»	176°,5	»
$C^6H^4{<}^{CO^2H}_{CO^2H}$	213°	»	300°	»	sublimable sans fondre	»

On est donc conduit à admettre que l'isomérie de ces composés tient à la place même que les groupes substituants occupent dans la molécule et on a désigné ces trois séries de corps sous les noms de *ortho*, *méta*, *para*.

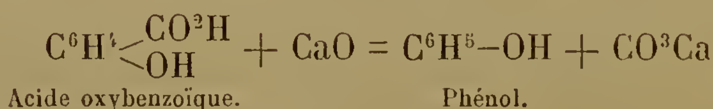
CONSTITUTION DE LA BENZINE

760. — *Identité des atomes d'hydrogène.* — Nous avons dit que l'on ne connaissait qu'un seul dérivé monosubstitué de la benzine. Ceci ne suffit pas pour établir que les atomes d'hydrogène sont identiques entre eux : il suffit en effet que l'un des atomes d'hydrogène soit plus facilement remplaçable que les autres, pour que l'on obtienne toujours le même dérivé de substitution.

Or on peut facilement démontrer l'identité des 6 atomes d'hydrogène de la benzine de la façon suivante (Ladenburg, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 204):

1° Désignons par 1, 2, 3, 4, 5, 6 les 6 atomes d'hydrogène, sans attribuer à ces numéros aucune idée de place fixe dans la molécule. Il existe trois *acides oxybenzoïques* $C^6H^4<^{CO^2H}_{OH}$ qui fournissent par réduction le même acide benzoïque $C^6H^5CO^2H$, et qui peuvent inversement être obtenus de synthèse avec le même acide benzoïque. Dans ces trois composés le groupe CO^2H occupe donc la même place que nous désignerons par (1).

Désignons de même par (2), (3) et (4) les places occupées par les oxhydriles dans les trois acides oxybenzoïques. Ces acides chauffés avec de la chaux se dédoublent en donnant du phénol :

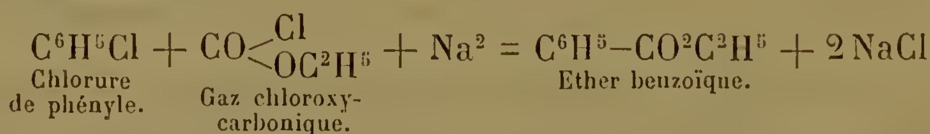


$$C^6H^4<^{CO^2H}_{OH} + CaO = C^6H^5{-}OH + CO^3Ca$$

Acide oxybenzoïque. Phénol.

Or une comparaison attentive de ces trois phénols a montré qu'ils sont identiques avec le phénol ordinaire. Donc les atomes d'hydrogène (2), (3) et (4) fournissent le même dérivé par substitution.

2° Ce phénol peut être converti en chlorure de phényle au moyen du perchlorure de phosphore, et celui-ci, traité par le gaz chloroxycarbonique et le sodium, se convertit en éther benzoïque.



$$C^6H^5Cl + CO<^{Cl}_{OC^2H^5} + Na^2 = C^6H^5{-}CO^2C^2H^5 + 2\,NaCl$$

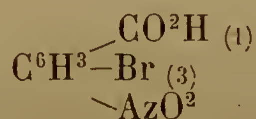
Chlorure de phényle. Gaz chloroxycarbonique. Ether benzoïque.

Or l'acide benzoïque que l'on en retire s'est montré identique avec celui obtenu par réduction des acides oxybenzoïques, où le

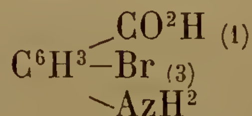
groupe CO^2H occupait la position (1). Il s'en suit que les atomes d'hydrogène (1), (2), (3), (4) n'offrent aucune différence.

3° Si chacun de ces atomes d'hydrogène, pris isolément, a une valeur identique, nous savons qu'ils sont différents par rapport à l'atome d'hydrogène (1) puisqu'ils correspondent aux acides *ortho*, *méta et paraoxybenzoïques*. Or Hubner et Petermann ont démontré qu'il existe deux atomes d'hydrogène identiques par rapport à l'atome d'hydrogène (1), c'est-à-dire donnant tous deux naissance à des composés *ortho* (*Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 490) :

L'acide métabromobenzoïque, obtenu par l'action directe du brome sur l'acide benzoïque, traité par l'acide nitrique, fournit deux acides bromonitrobenzoïques isomères (**1**).

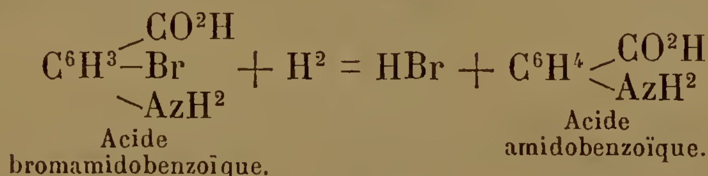


La différence qui existe entre ces composés ne peut tenir qu'à la place occupée par le groupe AzO^2. Les réducteurs convertissent ces acides en acides bromamidobenzoïques



également isomères.

Ces deux acides, traités par les réducteurs puissants, perdent leur brome en donnant un même acide, l'acide *orthoamidobenzoïque*.



Or les groupes AzH^2 devaient occuper dans les deux acides isomères les places (2), et (5) ou (6), car les places (1) et (3) étaient occupées par le carboxyle et le brome, et la place (4) aurait fourni par réduction l'*acide paramidobenzoïque*.

Donc l'un des deux atomes d'hydrogène (5) ou (6) est identique avec l'atome d'hydrogène (2), c'est-à-dire placé de même par rapport à l'atome (1).

Du moment où 5 atomes d'hydrogène sont identiques entre

(1) Nous avons appelé (1) la position occupée par le groupe CO^2H dans l'acide benzoïque, et (3) celle du groupe OH dans l'acide métaoxybenzoïque qui correspond à la métabromobenzine.

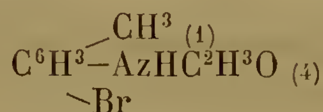
eux, le 6e l'est également. S'il existait en effet un groupe CH dans la molécule, les cinq autres atomes, pour être identiques entre eux, devraient être également à l'état de groupe CH. Toute autre combinaison en effet, entraînant la présence de groupes CH^2 et CH^3, se traduirait par une différence entre ces cinq atomes d'hydrogène. Il faut donc que les six atomes d'hydrogène forment des groupes CH, c'est-à-dire soient identiques entre eux.

Du reste Wroblewsky a démontré directement l'identité du dernier atome, en montrant qu'il existe deux atomes d'hydrogène dont la substitution donne des dérivés *méta* (Wroblewsky, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 466):

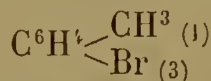
Le dérivé acétique de la paratoluidine, ou *acétoparatoluide*,



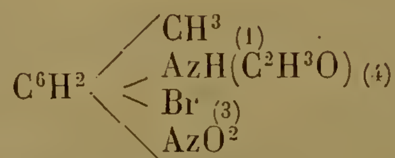
traité par le brome, fournit un dérivé monobromé, le *bromacétoparatoluide* :



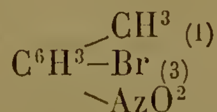
La saponification de ce composé, puis l'action de l'acide azoteux et de l'alcool sur l'amine formée, le convertit en métabromo-toluène :



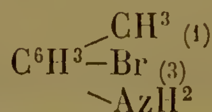
Le brome est donc en situation *méta* par rapport au groupe CH^3. Or le *bromacétoparatoluide* donne avec l'acide nitrique un dérivé nitré :



qui, traité de même, fournit un *nitrométabromotoluène :*



lequel réduit par l'hydrogène naissant se convertit d'abord en *métabromotoluidine*



puis en toluidine. Or celle-ci est précisément la métatoluidine. Comme le groupe AzH^2 ne pouvait remplacer l'atome d'hydro-

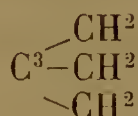
gène (3), déjà substitué par du brome, il faut que le dernier atome d'hydrogène soit aussi en situation méta par rapport à (1), par conséquent qu'il soit identique avec l'atome d'hydrogène (3), c'est-à-dire avec tous les autres.

Cette longue démonstration établit donc : 1° l'identité des six atomes d'hydrogène de la benzine pris isolément; 2° l'existence par rapport à l'un quelconque des atomes d'hydrogène de deux paires d'atomes d'hydrogène en situation ortho et méta et d'un atome unique donnant naissance aux dérivés para.

761. — *Identité des six atomes de carbone.* — Nous pouvons, *à priori*, supposer qu'il existe dans la benzine des groupes CH^3, CH^2, CH. Voyons comment ces diverses hypothèses concordent avec les deux propositions que nous venons d'établir.

1° Si nous admettons l'existence d'un groupe CH^3, pour que les six atomes d'hydrogène soient identiques, il faut admettre l'existence d'un second groupe CH^3, et la formule de la benzine devient $C^4(CH^3)^2$. Or il ne pourrait exister que deux dérivés bisubstitués $C^4{<}^{CHX^2}_{CH^3}$ et $C^4{<}^{CH^2X}_{CH^2X}$, ce qui est contraire à ce que nous connaissons sur les dérivés de substitution de la benzine.

2° S'il existe un groupe CH^2, les quatre derniers atomes d'hydrogène doivent aussi former deux autres groupes CH^2, pour ne point se différencier des premiers; nous représenterons alors la benzine par la formule :



L'existence de trois séries de dérivés de substitution n'est possible avec une telle formule que si deux des groupes CH^2 n'occupent pas une situation identique par rapport au troisième, ce qui entraîne la non identité des six atomes d'hydrogène.

3° Il ne nous reste plus que l'hypothèse des groupements CH. Or dans ce cas, pour que les atomes d'hydrogène soient identiques, il faut que les atomes de carbone auxquels ils se rattachent le soient également. Nous allons voir qu'un certain nombre de formules ont été proposées, mais toutes devront répondre aux propositions suivantes que nous venons de démontrer :

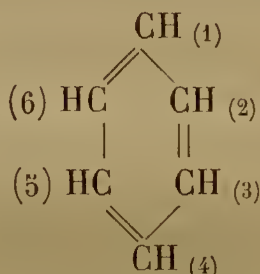
1° La molécule de la benzine est formée de 6 groupes CH symétriquement disposés.

2° A chaque atome d'hydrogène correspondent deux paires d'atomes d'hydrogène jouant le même rôle par rapport à lui ; le 6e est unique dans son rôle.

3° Les dérivés bisubstitués peuvent exister sous trois modifications isomériques.

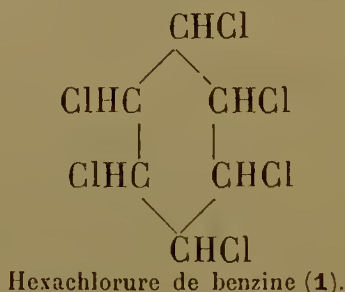
FORMULE HEXAGONALE.

762. — Kékulé avait proposé dès 1866 une formule qui satisfait aux conditions précédentes. Dans cette formule, les atomes de carbone forment une chaîne fermée, échangeant chacun une atomicité avec l'un des atomes de carbone voisins et deux avec l'autre.



La symétrie parfaite de cette formule montre l'identité des atomes d'hydrogène et de carbone. On voit de plus que l'un des atomes, celui situé sur la diagonale, est dans une position spéciale. Chacun des atomes de carbone est en rapport immédiat avec deux autres (2 et 6) et séparé des atomes (3 et 5) par les deux précédents.

Ce schéma représente la benzine comme un corps non saturé ; nous nous sommes expliqués plus haut sur la confusion qui semble résulter de la façon d'écrire ces derniers corps. Du reste, la benzine est susceptible de réactions d'addition qui peuvent s'expliquer par la disparition des doubles liaisons :



Hexachlorure de benzine (1).

Une objection plus grave est la suivante. Les deux groupes CH (2 et 6) ne sont pas dans une situation absolument identique par rapport au groupe (1) ; en effet l'un est uni par une liaison simple,

(1) Il est peu vraisemblable que l'un des deux hexachlorures de benzine connus réponde à cette formule.

l'autre par une double liaison, et cependant on ne connaît qu'un seul dérivé ortho. Le même raisonnement s'applique aux groupes (3 et 5) qui ne sont pas reliés de la même façon au groupe (1); et cependant on ne connaît qu'un dérivé méta.

Ceci nous montre que notre façon d'interpréter les formules est trop étroite; en réalité tous les atomes d'une même molécule sont solidaires les uns des autres, et dans un composé dont la formule est symétrique comme celle de la benzine, il est vraisemblable que chaque atome de carbone échange avec ses voisins une même quantité d'affinité, quand même cette quantité ne serait pas un nombre exact de ce que nous sommes convenus d'appeler des *valences*.

Du reste la formule de Kékulé a suffi pendant plus de vingt années à expliquer tous les cas d'isomérie si nombreux des corps aromatiques, et, bien que l'on en ait proposé de nombreuses pour la remplacer, elle est encore adoptée aujourd'hui, et indique chaque jour l'existence probable de faits nouveaux, que l'expérience vient confirmer.

FORMULE PRISMATIQUE.

763. — Parmi les nombreuses formules qui ont été proposées, nous en discuterons seulement deux : la formule prismatique, indiquée en 1867 et établie en 1869 par Ladenburg, et la formule octaédrique. Ladenburg a supposé que les groupes CH de la benzine étaient repartis aux sommets d'un prisme droit triangulaire comme le représente le schéma ci-dessous :

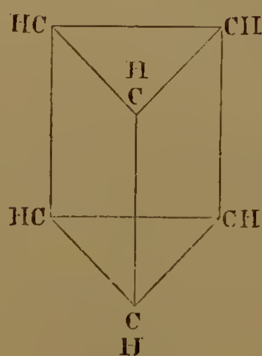


Fig. 79.

Cette formule satisfait mieux que la précédente à la symétrie et à l'existence de trois dérivés de substitution ; la benzine y apparaît comme un corps saturé; on peut cependant concevoir l'existence des composés d'addition, en admettant que les liaisons

(3-5), (2-6), (1-4) disparaissent. 6 affinités deviennent disponibles et on est conduit, pour l'hexachlorure de benzine par exemple, à la même formule que plus haut. Comme cette formule serait peu commode dans la pratique, on peut la remplacer par une projection obtenue en faisant tourner de 60° l'une des bases du prisme, et la projetant sur l'autre. On obtient alors la figure :



Fig. 80.

La formule prismatique n'est pas exempte de critiques. Elle répond mal à certaines synthèses de composés aromatiques. Elle ne permet plus de représenter des hydrocarbures plus complexes tels que la naphtaline ou l'anthracène qui se rattachent cependant d'une façon simple à la benzine.

FORMULE OCTAÉDRIQUE

764. — Thomsen a proposé récemment une nouvelle formule pour la benzine (*Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 776). Les 6 atomes

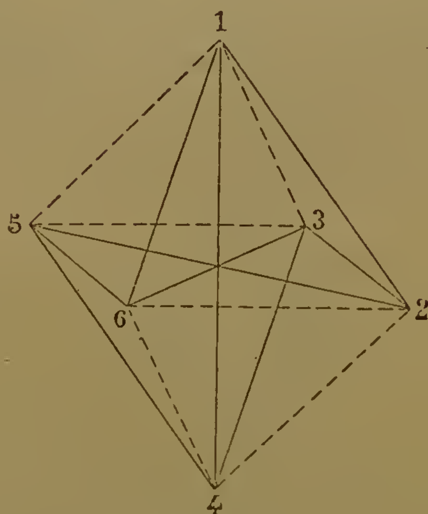


Fig. 81.

de carbone occupent les 6 sommets d'un octaèdre régulier. Chaque atome est uni suivant un axe à l'atome opposé, et suivant deux des arêtes de l'octaèdre à deux des quatre atomes voisins. La figure 81

indique ce dispositif, les lignes pleines marquant les liaisons entre les atomes.

On peut, comme formule plus simple, adopter la projection de cette figure sur le plan 1, 3, 5 par exemple, ce qui conduit au schéma :

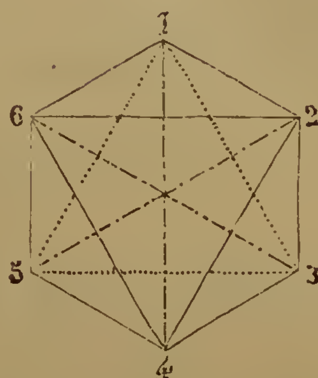


Fig. 82.

Cette formule paraît répondre aux objections présentées à celles qui l'ont devancée; cependant, comme elle n'a pas encore eu le temps de montrer ce qu'elle vaut, nous nous abstiendrons de la juger.

Il est à remarquer que ces trois formules, les seules qui méritent d'être discutées, conduisent toutes trois à représenter la benzine par un hexagone :



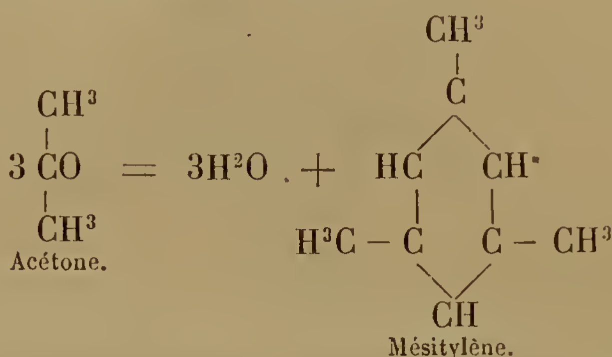
Elles ne diffèrent que par la façon dont les atomes sont reliés entre eux; c'est cette formule hexagonale que nous adopterons dans l'étude des composés aromatiques.

SÉRIES ORTHO, MÉTA, PARA.

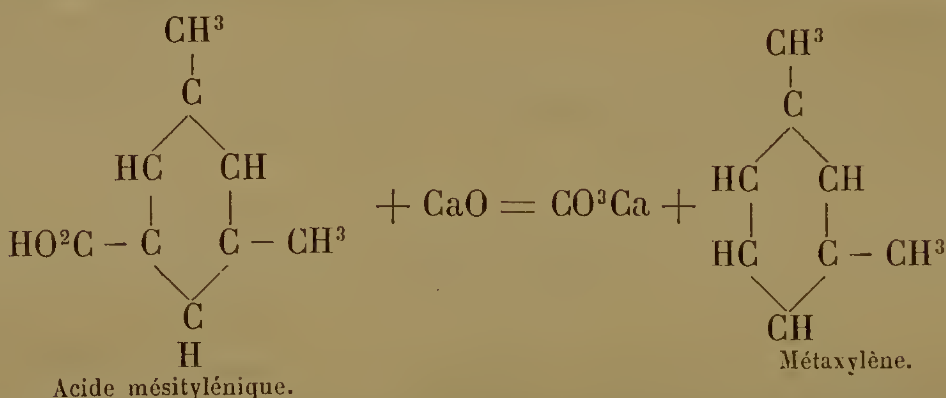
765. — Les formules que nous venons de discuter nous montrent bien l'existence de 3 séries (2-6), (3-5), (4) correspondant aux séries ortho, méta, para. Nous savons déjà que la série para correspond à la place (4), puisque les corps méta et ortho peuvent exister à deux places différentes dans la molécule, mais nous n'avons aucune raison pour admettre que les composés ortho par exemple correspondent plutôt aux places (2 et 6) que (3 et 5), et de fait, l'acide salicylique a été envisagé successivement comme un composé para, méta, puis ortho.

Cependant, nous pouvons arriver à fixer les places qui correspondent à chacune de ces séries, et cela de plusieurs façons différentes.

Le *mésitylène* ou triméthylbenzine $C^6H^3 (CH^3)^3$ prend naissance par l'action des déshydratants tels que l'acide sulfurique sur l'acétone. D'après son mode de formation, il doit avoir une formule symétrique comme le montre l'équation :

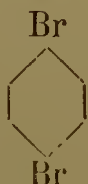


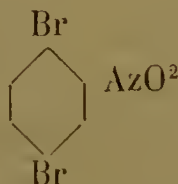
Par oxydation, il fournit un acide, l'acide mésitylénique qui, chauffé avec la chaux, donne le *métaxylène :*



Ainsi, la métasérie correspond aux places (3) et (5); comme la parasérie occupe la situation (4), il reste par exclusion aux composés ortho les places (2 et 6).

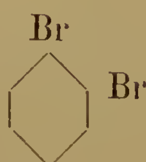
On peut du reste en donner une démonstration directe, fondée sur l'étude des produits de substitution. Si l'on vient à substituer un dérivé (1, 4) la bibromobenzine par exemple, on ne pourra, à cause de la symétrie parfaite de la molécule, obtenir qu'un seul dérivé trisubstitué :

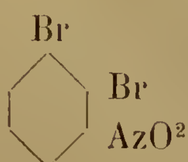


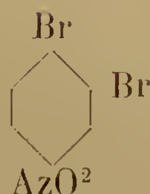


le groupe introduit étant toujours voisin de l'un des atomes de brome, et séparé de l'autre par un groupe CH.

Un dérivé (1, 2) ne pourra offrir que deux dérivés trisubstitués :

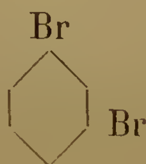




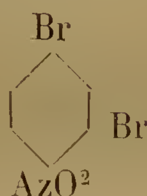


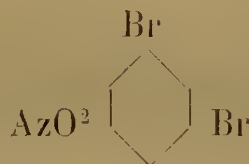
les places (3 et 6) étant identiques par rapport au groupe (1, 2) ainsi que les places (4, 5).

Enfin le dérivé (1, 3) pourra offrir 3 isomères représentés par les formules

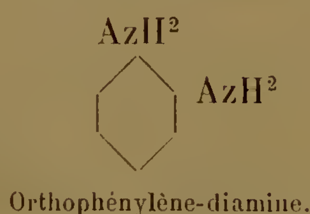




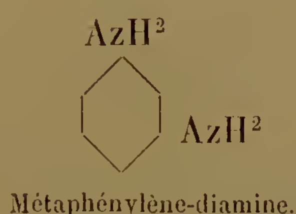




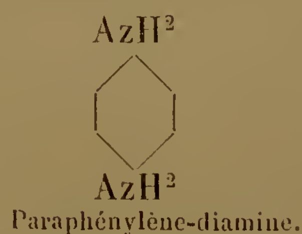
Ainsi chacune des bibromobenzines peut fournir un nombre différent de nitrobibromobenzines suivant sa constitution. Il existe donc en tout 6 nitrodibromobenzines, qui sont toutes connues. En réalité, elles n'ont pas été toutes préparées directement par synthèse au moyen des bibromobenzines correspondantes, mais on a pu trouver un exemple analogue où les transformations sont plus faciles. On connaît en effet les 6 acides diamidobenzoïques que la théorie prévoit (**1**) et on a pu étudier leur dédoublement sous l'influence de la chaleur. Or un seul de ces acides se dédouble en donnant la paraphénylène diamine, deux en donnant l'orthophénylène-diamine, et trois en donnant la métaphénylène-diamine. Nous sommes donc autorisés à représenter ces trois bases par les formules :



Orthophénylène-diamine.



Métaphénylène-diamine.

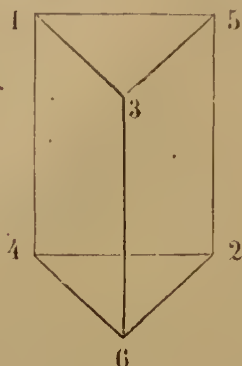


Paraphénylène-diamine.

Ainsi se trouvent définitivement fixées les places à adopter pour chacune des trois séries.

(**1**) Les deux acides diamidobenzoïques correspondant aux acides dinitrobenzoïques fusibles à 179° et 202° ne sont pas stables et se dédoublent au moment même où on les met en liberté en acide carbonique et métaphénylène-diamine.

Une discussion toute semblable nous conduirait à adopter pour la formule prismatique les positions suivantes :



ISOMÉRIE DES DÉRIVÉS POLYSUBSTITUÉS DE LA BENZINE.

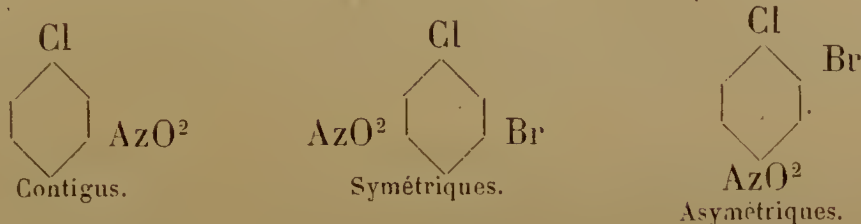
766. — Lorsque le nombre des atomes d'hydrogène remplacés par des radicaux augmente, le nombre des isoméries s'accroît très rapidement, et la formule que nous avons adoptée permet facilement de calculer le nombre des isomères possibles, ainsi que le montre le tableau suivant, où A, B, C, D, E, F représentent des corps simples ou des radicaux monovalents différents les uns des autres.

C^6A^6	correspond à	1	modification	isomérique	possible.
C^6A^5B	—	1	—	—	—
$C^6A^4B^2$	—	3	modifications	isomériques	possibles.
C^6A^4BC	—	3	—	—	—
$C^6A^3B^3$	—	3	—	—	—
$C^6A^3B^2C$	—	6	—	—	—
C^6A^3BCD	—	10	—	—	—
$C^6A^2B^2C^2$	—	11	—	—	—
$C^6A^2B^2CD$	—	16	—	—	—
C^6A^2BCDE	—	30	—	—	—
$C^6ABCDEF$	—	60	—	—	—

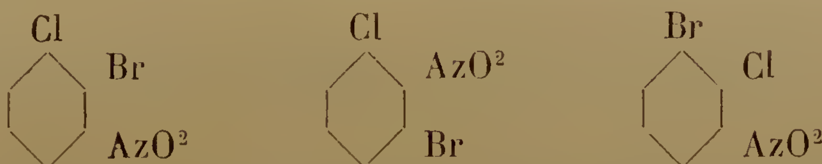
Les noms ortho, méta et para deviennent insuffisants pour désigner les isomères possibles, les deux places désignées sous les noms ortho et méta n'étant pas identiques entre elles, mais seulement symétriques par rapport à la position désignée par (1). Ainsi les deux acides bromonitrobenzoïques (§ 760) isomères seraient tous deux désignés sous le nom d'acides orthonitrométabromobenzoïques et ne seraient pas différenciés dans cette nomenclature. Il est préférable de désigner chaque groupe substituant par la place qu'il occupe dans l'anneau benzénique.

Ces deux acides deviendront donc : acide $_{(3)}$ *bromo* $_{(2)}$ *nitrobenzoïque*, et acide $_{(3)}$ *bromo* $_{(5)}$ *nitrobenzoïque*. Cette nomencla-

ture, qui a l'avantage d'être générale et de permettre de désigner tous les composés de la série aromatique, a l'inconvénient de former des noms très longs; aussi peut-elle être simplifiée dans certains cas particuliers; nous avons vu déjà ce qu'elle devient pour les dérivés bisubstitués qui sont les plus nombreux. Les dérivés trisubstitués qui sont ensuite les plus intéressants correspondent, comme nous avons vu, à 3 formes isomériques que l'on peut désigner sous les noms de : *contigus*, *symétriques* et asymétriques :



Cette nomenclature souvent très commode n'est irréprochable que pour les composés symétriques où les corps ou les trois groupes substituants sont identiques; sinon elle peut prêter à des confusions, ainsi les trois chlorobromo-nitrobenzines isomères :



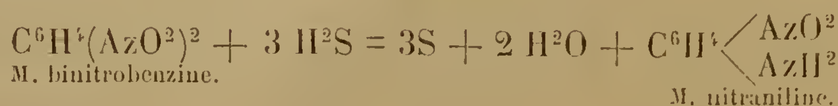
seraient toutes trois désignées sous le nom de contiguës; aussi cette nomenclature est-elle peu usitée.

DÉTERMINATION DE L'ISOMÉRIE DES COMPOSÉS AROMATIQUES.

767. — Lorsque l'on traite un composé aromatique par un réactif substituant, il se produit habituellement plusieurs isomères, et la formation de ces composés dépend de la température de la réaction, de la concentration des réactifs employés, mais aussi de la nature des groupes déjà substitués dans la molécule. Ainsi la chlorobenzine, le phénol, l'aniline donnent de préférence naissance aux dérivés para, puis ortho, tandis que la nitrobenzine, l'acide benzoïque, fournissent principalement le dérivé méta.

L'acide carbonique se fixe sur le phénol en présence de sodium en situation ortho (acide salicylique) si la réaction a lieu à la température de 200°, tandis qu'à une température plus élevée il se produit presque uniquement de l'acide paraoxybenzoïque.

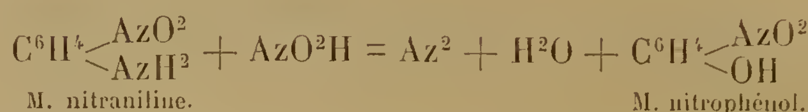
On peut cependant obtenir par voie détournée les produits de substitution qui ne se forment pas directement. Ainsi l'action de l'acide azotique sur le phénol fournit exclusivement l'ortho et le paranitrophénol ; or, en traitant la binitrobenzine (méta) par le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient la métanitraniline :



$$C^6H^4(AzO^2)^2 + 3\,H^2S = 3S + 2\,H^2O + C^6H^4\begin{cases}AzO^2\\AzH^2\end{cases}$$

M. binitrobenzine. M. nitraniline.

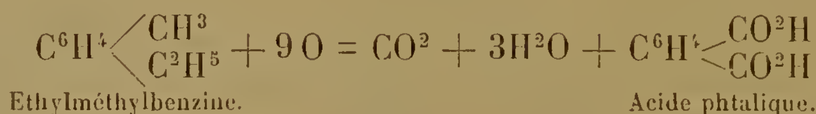
que l'acide azoteux et la potasse décomposent à l'ébullition en donnant le m. nitrophénol :



$$C^6H^4\begin{cases}AzO^2\\AzH^2\end{cases} + AzO^2H = Az^2 + H^2O + C^6H^4\begin{cases}AzO^2\\OH\end{cases}$$

M. nitraniline. M. nitrophénol.

De nombreux moyens peuvent être employés pour déterminer la constitution des composés aromatiques. Le plus fréquemment employé consiste à ramener ces corps à des dérivés de substitution simples de la benzine. Lorsque l'on chauffe un composé aromatique avec de l'acide chromique et de l'acide sulfurique, les chaînes latérales sont oxydées et transformées en carboxyles CO^2H :



$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases} + 9\,O = CO^2 + 3H^2O + C^6H^4\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases}$$

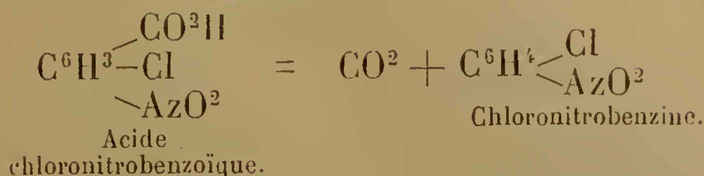
Ethylméthylbenzine. Acide phtalique.

Les groupes substituants qui existaient dans le noyau benzénique restent généralement inaltérés, ceux qui se trouvaient dans les chaînes latérales sont au contraire éliminés par l'oxydation. Il s'en suit que les composés aromatiques peuvent être facilement ramenés à l'étude des acides benzine carboniques ou de leurs produits de substitution.

Or on connaît aujourd'hui avec certitude les acides mono. di et tricarbonés de la benzine et leurs dérivés monosubstitués. Cette méthode permet donc de déterminer rapidement par comparaison les composés ne présentant pas plus de trois chaînes latérales.

S'il y a plusieurs groupes substituants dans le noyau benzénique, l'oxydation peut encore fournir des renseignements précieux. Supposons qu'il s'agisse d'un *chloronitrotoluène* $C^6H^3Cl(AzO^2)CH^3$. L'oxydation donnant un acide chloronitrobenzoïque montre déjà que le chlore est substitué dans le noyau benzénique. Or cet acide

se dédouble facilement en présence des alcalis en acide carbonique et chloronitrobenzine.

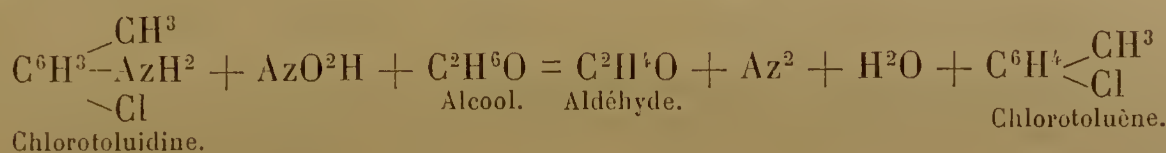


$$C^6H^3\begin{cases}CO^2H\\Cl\\AzO^2\end{cases} = CO^2 + C^6H^4\begin{cases}Cl\\AzO^2\end{cases}$$

Acide chloronitrobenzoïque. Chloronitrobenzine.

Celle-ci étant un dérivé bisubstitué de la benzine pourra facilement être identifiée avec une de celles déjà connues.

D'autre part, la réduction de ce chloronitrotoluène, puis l'action de l'acide azoteux en présence d'alcool sur la chlorotoluidine obtenue :



$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\AzH^2\\Cl\end{cases} + AzO^2H + C^2H^6O = C^2H^4O + Az^2 + H^2O + C^6H^4\begin{cases}CH^3\\Cl\end{cases}$$

Chlorotoluidine. Alcool. Aldéhyde. Chlorotoluène.

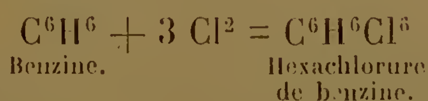
fournira un chlorotoluène qui, par comparaison avec les trois chlorotoluènes connus, renseignera sur la place occupée par le groupe CH^3.

Nous avons pris cet exemple pour montrer par quelle suite de transformations on peut arriver à déterminer les positions occupées par chacun des groupes substituants, mais les procédés de transformation peuvent être variés à l'infini, suivant la substance à déterminer et ses relations avec les corps de constitution connus.

COMPOSÉS HYDROBENZÉNIQUES.

768. — Il nous reste à dire quelques mots des produits d'addition de la série aromatique en général. Un certain nombre de composés naturels tels que l'essence de térébenthine, la quercite, l'inosite ne diffèrent que par de l'hydrogène des corps aromatiques proprement dits et se transforment dans un grand nombre de réactions en composés appartenant à cette classe.

D'autre part, la benzine, l'acide phtalique, l'acide mellitique, etc., peuvent fixer de l'hydrogène, du chlore, en donnant des composés hydrobenzéniques.

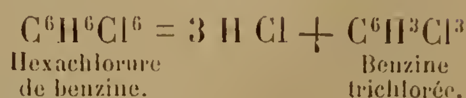


$$C^6H^6 + 3\,Cl^2 = C^6H^6Cl^6$$

Benzine. Hexachlorure de benzine.

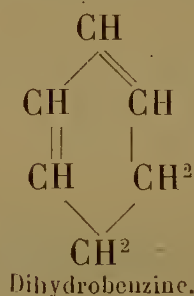
Ces composés d'addition sont généralement peu stables, et

perdent facilement les atomes surajoutés pour reproduire les corps primitifs ou d'autres du même type.



Telle est la facilité de ce dédoublement que Witt admet que les réactions de substitution se passent en deux temps : d'abord formation d'un composé d'addition peu stable et non susceptible d'être isolé dans la plupart des cas, puis destruction de celui-ci et formation d'un dérivé de substitution. Cette hypothèse ingénieuse entraîne cependant quelques difficultés : Dans l'acide azotique, dans l'acide sulfurique, l'azote et le soufre sont à leur maximum de saturation ; la fixation sur la molécule de la benzine ne pourrait donc avoir lieu que par l'oxygène, et cependant dans la nitrobenzine, dans l'acide phénylsulfonique, le noyau benzénique est lié directement au soufre ou à l'azote.

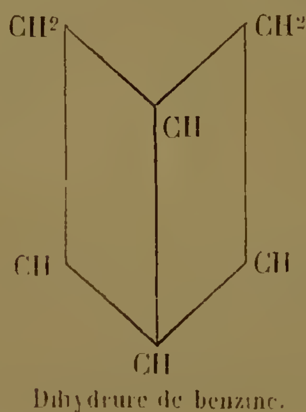
Les composés d'addition de la benzine ne renferment plus le noyau que nous avons admis dans la benzine. La fixation de deux atomes de chlore ou d'hydrogène s'effectue avec destruction d'une double liaison si l'on admet la formule hexagonale.



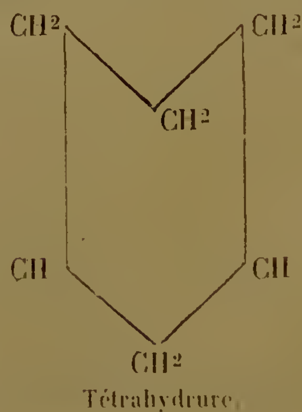
Dihydrobenzine.

Cette formule prévoit donc l'existence de produits d'addition renfermant, en plus du noyau benzénique, deux, quatre ou six atomes monoatomiques.

Si l'on admet le schéma prismatique, il devient dans ces cas :

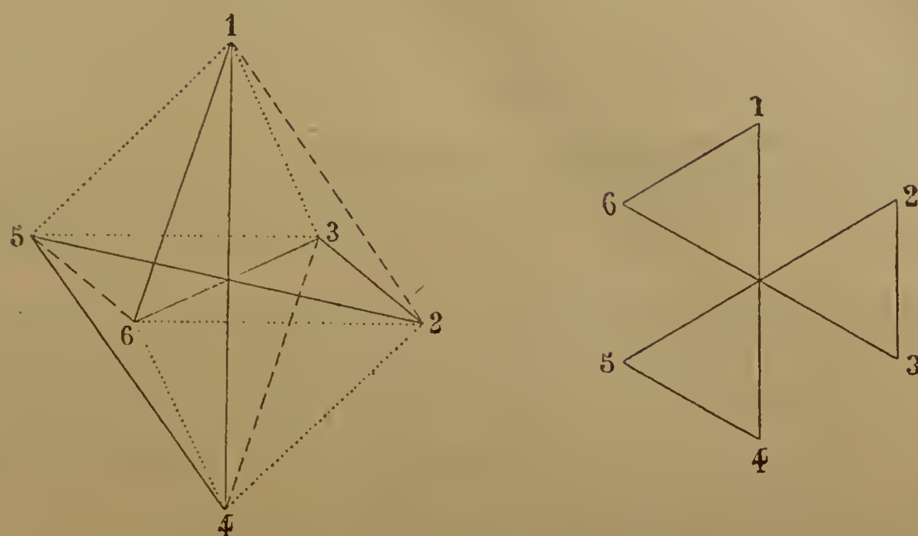


Dihydrure de benzine.



Tétrahydrure

de même avec le schéma octaédrique, l'hexahydrobenzine serait représentée de la façon suivante :



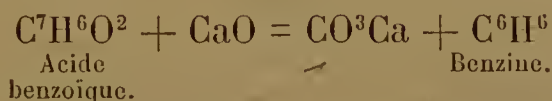
Hexahydrure.

Toutefois, malgré la différence de structure du noyau, comme ces composés ont la plus grande tendance à se transformer en composés aromatiques, nous décrirons ces composés à côté de ceux dont ils dérivent par addition.

BENZINE C^6H^6.

769. — La benzine a été découverte en 1825 par Faraday qui la retira des produits de la distillation de l'huile et l'appela *bicarbure d'hydrogène*.

En 1833, Mitscherlisch l'obtint en distillant l'acide benzoïque avec un excès de chaux.

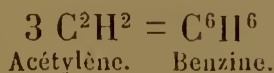


$$C^7H^6O^2 + CaO = CO^3Ca + C^6H^6$$

Acide benzoïque. Benzine.

Enfin elle fut plus tard retirée des goudrons de houille par Mansfield, qui créa ainsi l'industrie des goudrons dont nous parlons plus loin.

M. Berthelot a réalisé la synthèse de la benzine en chauffant l'acétylène à une température voisine de la fusion du verre (Berthelot, *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 268 et t. VII, p. 304).



$$3\ C^2H^2 = C^6H^6$$

Acétylène. Benzine.

Il se produit en même temps des hydrocarbures de la série de la naphtaline et de l'anthracène.

La benzine se produit dans la plupart des réactions pyrogénées,

telles que la destruction par la chaleur de l'alcool et de l'acide acétique. Enfin tous les composés aromatiques peuvent être convertis en benzine; mais ce n'est pas là une synthèse à proprement parler, puisque tous ces composés renferment primitivement le groupement fondamental de la benzine.

Industrie des goudrons de houille. — Nous avons vu en traitant du gaz d'éclairage que, pendant la purification du gaz, il se précipite dans le barillet et dans les tubes condenseurs de l'eau ammoniacale et des goudrons. La proportion des goudrons formés dépend de la nature de la houille et de la température à laquelle sont chauffées les cornues. On peut admettre cependant comme terme moyen que la production du goudron est de 5 à 6 p. 100 du poids de la houille distillée.

Ces goudrons, au sortir des appareils condenseurs, sont dirigés

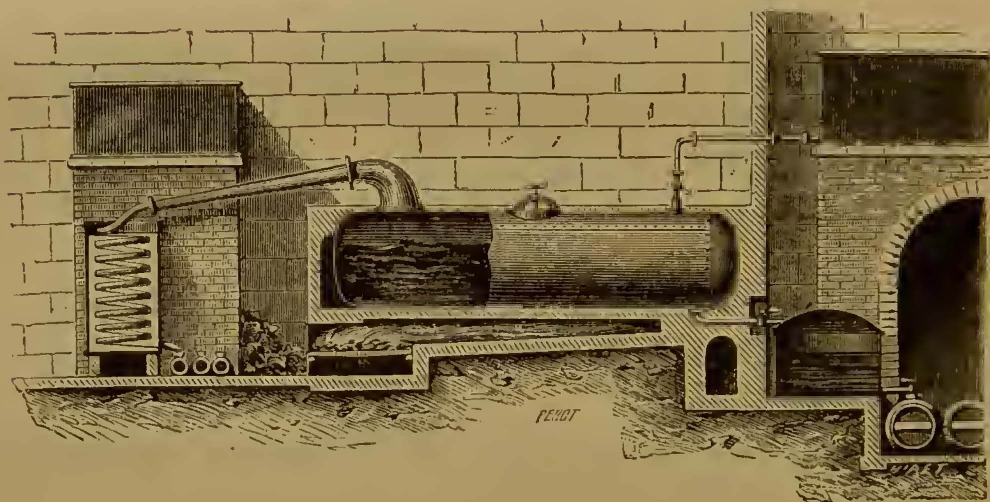


Fig. 83.

dans de vastes citernes où ils se séparent en partie des eaux ammoniacales qu'ils renferment. Celles-ci sont décantées, puis on dirige un courant de vapeur dans la masse pâteuse pour la faire fondre, et permettre une séparation totale de l'eau qui gênerait dans la distillation. Le goudron est alors dirigé dans des alambics en tôle ayant la forme d'un cylindre horizontal et chauffés à feu nu. Les vapeurs qui se dégagent sont condensées dans un serpentin que l'on refroidit au début avec de l'eau, mais que l'on laisse s'échauffer à la fin pour éviter la solidification de la naphtaline et de l'anthracène qui pourraient obstruer les conduites et déterminer des explosions. Il est souvent avantageux d'avoir deux condensateurs dont l'un seulement est muni d'un

serpentin. On reçoit les huiles légères dans le premier; à la fin de la distillation on dirige les vapeurs dans le second.

Les cornues des grandes usines ont environ 10 mètres cubes de capacité et reçoivent 3000 kilogrammes de goudron. La distillation dure environ 14 heures et fournit

240 kilogrammes d'huiles légères (bouillant de 50° à 200°).
430 kilogrammes d'huiles lourdes (bouillant de 200° à 240°).
2250 kilogrammes de brai sec.

La distillation est conduite d'une façon différente suivant les produits que l'on veut obtenir. Ainsi lorsque les huiles lourdes n'ont qu'une faible valeur, on préfère ne pas pousser la distillation aussi loin; le résidu est alors connu sous les noms de brai gras, ou brai liquide, suivant la proportion d'huile qui y est contenue. Les brais sont utilisés pour la confection des agglomérés, du bitume, pour calfater les navires, etc.

Enfin une proportion notable des goudrons est produite par la calcination de la houille destinée à fabriquer le coke employé en métallurgie. Dans ce cas, comme la production du gaz n'est qu'un accessoire, on chauffe moins fortement les cornues, et on obtient un rendement supérieur en goudron.

L'huile légère, obtenue directement, bout de 50 à 200°. Elle a une densité variant entre 0,841 et 0,877. Elle renferme de la benzine et ses homologues, des phénols, de l'aniline, de l'alcool, etc.; notons enfin qu'elle est fortement alcaline à cause de la présence d'une quantité notable d'ammoniaque entraînée à la distillation.

Traitement des huiles légères. — Les huiles légères sont mélangées, au moyen d'un agitateur à palettes, avec 5 p. 100 d'acide sulfurique dans de grands bacs en bois doublés de plomb et munis d'un couvercle. Au bout de une à deux heures, on laisse déposer pendant 24 heures, puis on décante l'acide qui s'est rassemblé à la partie inférieure et on soumet l'huile une seconde fois à l'action de l'acide sulfurique. Ce traitement a débarrassé l'huile des amines qui y étaient contenues ainsi que d'un peu de naphtaline. On la lave alors à l'eau et on l'agite de même avec la soude caustique qui s'empare des phénols. Les huiles sont desséchées sur la chaux, puis soumises à des rectifications fractionnées dans des appareils à colonne semblables à ceux qui servent à la rectification de l'alcool, mais munies d'un condenseur D qui permet d'obtenir une séparation plus complète (fig. 84).

Pour obtenir la benzine pure, on recueille les portions passant de 80 à 90°, puis on les soumet à la cristallisation dans un mélange de glace et de sel, ce qui permet de la séparer du toluène. La benzine dite *cristallisable* est de la benzine presque pure.

Pour obtenir la benzine chimiquement pure, le plus simple est de distiller l'acide benzoïque avec un excès de chaux. La benzine du goudron renferme en effet toujours un petite quantité d'une

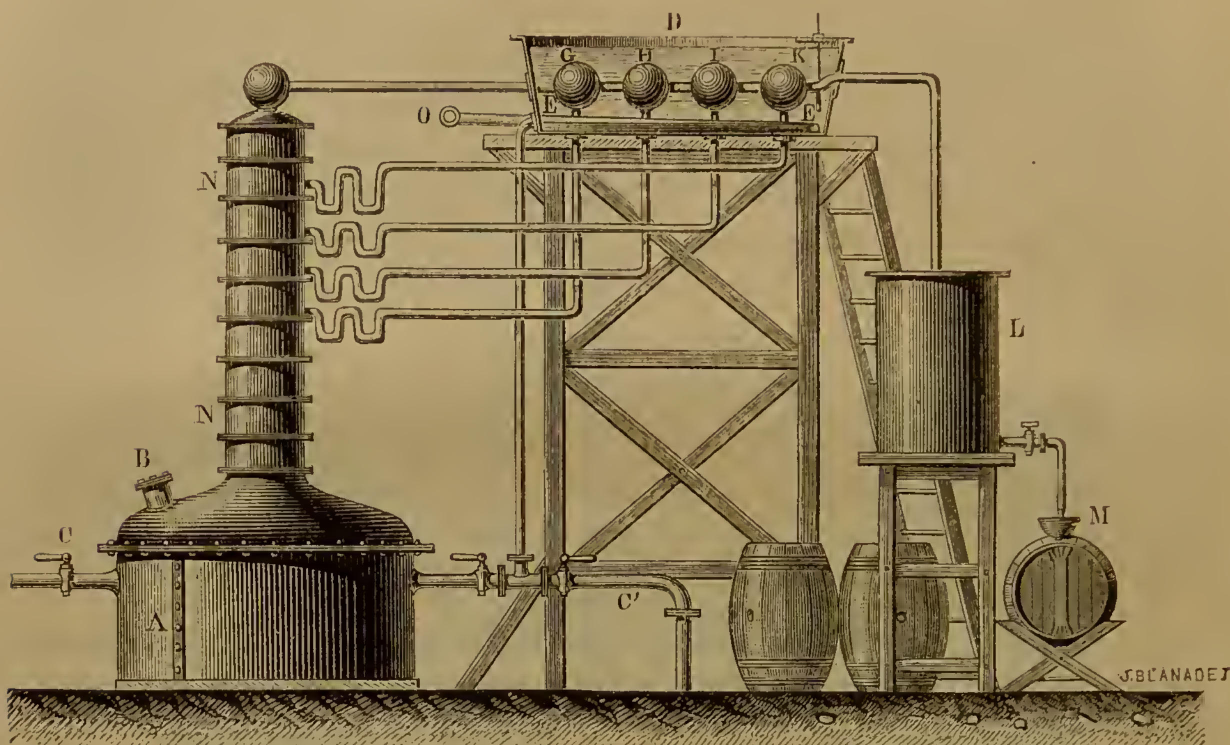


Fig. 84.

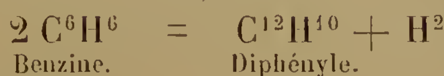
matière sulfurée, le *thiophène*, dont il est fort difficile de la débarrasser. On y arrive cependant en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré; le thiophène se dissout dans l'acide sulfurique, tandis que la benzine surnage sans altération. On reconnaît que tout le thiophène a été absorbé lorsque la benzine ne se colore plus quand on l'agite avec l'acide sulfurique et l'isatine.

770. — La benzine est un liquide incolore, très mobile, d'odeur agréable quand elle est pure. Sa densité est 0,9 à 0°. Elle cristallise en lamelles fusibles à + 6°. Elle bout à 80°,4 à la pression de 760^{mm}.

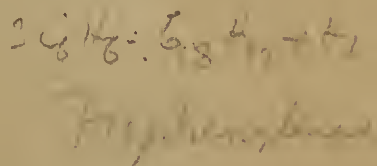
Elle est un peu soluble dans l'eau, dont elle dissout inversement une certaine quantité, soluble en toutes proportions dans l'alcool et le sulfure de carbone. La benzine dissout un grand

nombre de corps solides : l'iode, le soufre, le phosphore, les résines, les graisses, les alcaloïdes, la plupart des composés aromatiques, etc. On l'emploie fréquemment comme dissolvant grâce à son point d'ébullition très bas qui permet d'en retirer facilement les substances dissoutes. Elle est très facilement inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse.

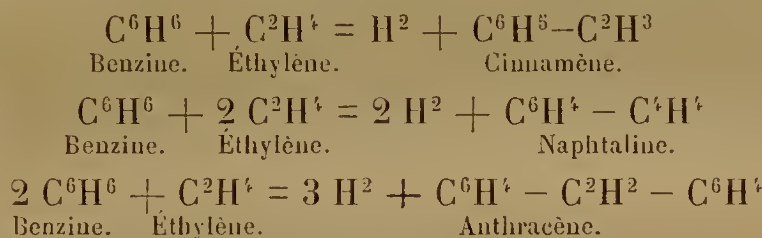
Chauffée au rouge, elle se décompose presque entièrement en hydrogène et diphényle



$$\underset{\text{Benzine.}}{2\,C^6H^6} = \underset{\text{Diphényle.}}{C^{12}H^{10}} + H^2$$



Elle s'unit avec l'éthylène lorsque l'on chauffe ces deux corps au rouge. Il se forme principalement du cinnamène, en même temps qu'une petite quantité de naphtaline et d'anthracène (Berthelot)

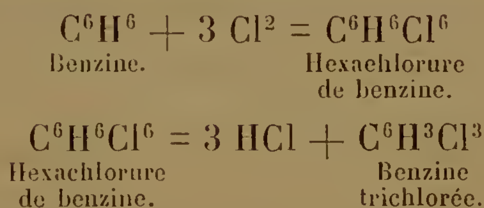


$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} = H^2 + \underset{\text{Cinnamène.}}{C^6H^5{-}C^2H^3}$$

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Éthylène.}}{2\,C^2H^4} = 2\,H^2 + \underset{\text{Naphtaline.}}{C^6H^4 - C^4H^4}$$

$$\underset{\text{Benzine.}}{2\,C^6H^6} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} = 3\,H^2 + \underset{\text{Anthracène.}}{C^6H^4 - C^2H^2 - C^6H^4}$$

L'acide iodhydrique la réduit à 300° en hexaméthylène C^6H^{12} puis en hexane C^6H^{14}. Le chlore et le brome s'unissent d'abord avec la benzine. Ces produits d'addition sont peu stables et se dédoublent facilement, de façon que l'on obtient finalement les produits de substitution de la benzine.

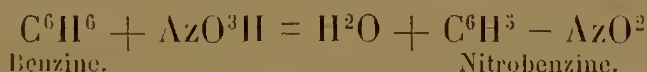


$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + 3\,Cl^2 = \underset{\text{Hexachlorure de benzine.}}{C^6H^6Cl^6}$$

$$\underset{\text{Hexachlorure de benzine.}}{C^6H^6Cl^6} = 3\,HCl + \underset{\text{Benzine trichlorée.}}{C^6H^3Cl^3}$$

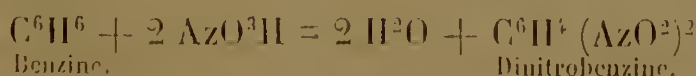
Les oxydants sont à peu près sans action sur elle ; seul, le permanganate l'attaque lentement en donnant un peu d'acide benzoïque.

L'acide nitrique dissout la benzine ; il s'élimine une molécule d'eau et il se forme de la nitrobenzine ;



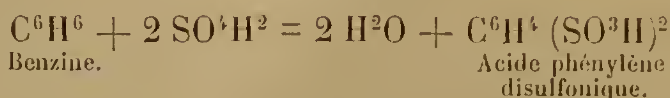
$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + AzO^3H = H^2O + \underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5 - AzO^2}$$

à l'ébullition, un second atome d'hydrogène peut éprouver la même substitution :



$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + 2\,AzO^3H = 2\,H^2O + \underset{\text{Dinitrobenzine.}}{C^6H^4\,(AzO^2)^2}$$

L'acide sulfurique donne une réaction comparable; il se produit un dérivé mono ou disulfoné, suivant la concentration de l'acide et la température à laquelle on opère :



$$C^6H^6 + 2\,SO^4H^2 = 2\,H^2O + C^6H^4\,(SO^3H)^2$$

Benzine. Acide phénylène disulfonique.

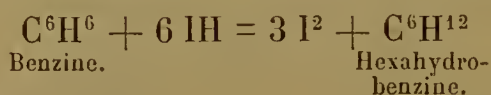
Il est à remarquer que l'on ne peut substituer directement plus de trois des atomes d'hydrogène par des groupes AzO^2 ou SO^3H.

On peut caractériser la benzine dans un mélange d'hydrocarbures en contenant 2 p. 100 au moins, en en prenant quelques gouttes, les agitant avec 4 fois leur volume d'acide azotique monohydraté, ajoutant un quart d'heure après 10 fois son volume d'eau. Le liquide se trouble; on l'agite avec de l'éther, et celui-ci est décanté, puis évaporé. Le résidu est additionné d'acide acétique (2^{cc}), d'un peu de limaille de fer, puis chauffé quelques instants. On sature alors par la chaux et on distille. Le liquide distillé donne une coloration violette par addition de chlorure de chaux.

La benzine a de nombreux usages. Elle entre comme dissolvant dans la composition des vernis; elle sert de même à enlever les taches de graisse; mais sa principale application réside dans la préparation de la nitrobenzine et par suite de l'aniline.

DÉRIVÉS D'ADDITION DE LA BENZINE.

771. — Lorsque l'on traite à 280° la benzine par l'acide iodhydrique saturé, il se produit de l'hexahydrobenzine (Wreden).



$$C^6H^6 + 6\,IH = 3\,I^2 + C^6H^{12}$$

Benzine. Hexahydrobenzine.

Ce même composé s'obtient plus facilement en ajoutant peu à peu du sodium à une dissolution de benzine dans l'alcool; enfin il forme avec ses homologues supérieurs une partie notable du pétrole du Caucase d'où l'on peut le retirer par fractionnement.

L'hexahydrobenzine est un liquide incolore, bouillant à 69°, ayant à 0° une densité de 0,76. Il est peu stable et se dédouble déjà partiellement à la distillation en hydrogène et benzine.

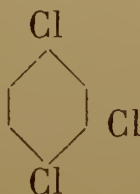
HEXACHLORURE DE BENZINE.

772. — Lorsque l'on traite la benzine par le chlore au soleil, il se produit simultanément deux hexachlorures que l'on peut en

retirer de la façon suivante : on dirige un courant de chlore dans de la benzine légèrement chauffée et exposée au soleil. La benzine se remplit de cristaux et il se sublime dans le col de la cornue des cristaux qui contiennent la majeure partie de l'isomère β. La benzine est distillée et le résidu solide est purifié par cristallisations dans l'alcool.

L'α hexachlorure de benzine cristallise en prismes monocliniques, fusibles à 157°, bouillant à 288° en se décomposant partiellement en acide chlorhydrique et en benzine trichlorée. Cet hexachlorure de benzine n'est pas attaqué par l'acide azotique fumant (Mitscherlisch).

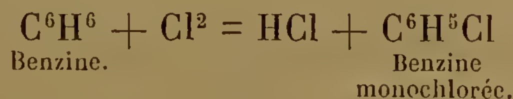
Le β hexachlorure de benzine se prépare au moyen des cristaux sublimés pendant la préparation en les faisant bouillir avec de l'alcool et du cyanure de potassium. Le composé α est complètement détruit et le composé β reste inaltéré. Il cristallise en octaèdres cubiques, fusibles vers 310° et se volatilisant aussitôt. La potasse alcoolique le convertit en la même benzine trichlorée que son isomère (Meunier). Cette benzine trichlorée ayant une constitution exprimée par la formule :



il est peu vraisemblable que l'un des deux hexachlorures que nous venons de décrire ait une formule symétrique.

BENZINE MONOCHLORÉE C^6H^5Cl

773. — La benzine monochlorée se forme par l'action du chlore sur la benzine, et mieux en présence d'une petite quantité d'iode.



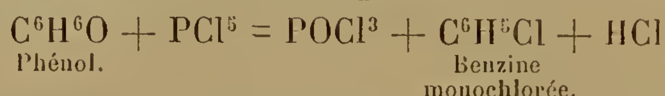
$$C^6H^6 + Cl^2 = HCl + C^6H^5Cl$$

Benzine. Benzine monochlorée.

Voici comment il convient d'opérer. On place la benzine additionnée d'un peu d'iode ou de chlorure de molybdène dans une cornue tubulée à laquelle on adapte un réfrigérant ascendant, puis on fait arriver un courant de chlore sec par la tubulure. De temps en temps on distille et on met de côté les portions bouillant au-dessus de 130°, pour les soustraire à l'action ulté-

rieure du chlore, puis on continue l'action du chlore sur les portions inférieures. Enfin, on réunit les portions bouillant au-dessus de 130°, on les lave à la potasse, et on les distille. Pour détruire la petite quantité de produits iodés qui prennent toujours naissance, on laisse le liquide distillé exposé plusieurs jours au soleil. L'iode se dépose et peut facilement être enlevé par un lavage à la potasse.

On peut encore obtenir la benzine monochlorée par l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol.

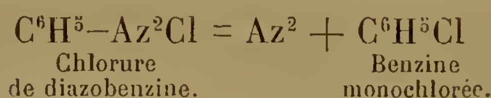


$$C^6H^6O + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^5Cl + HCl$$

Phénol. Benzine monochlorée.

Ce mode de formation lui fait souvent attribuer le nom de *chlorure de phényle*, le groupe C^6H^5 portant le nom de phényle. Il constitue un procédé de préparation rapide de ce corps.

Enfin la décomposition du chlorure de diazobenzine par la chaleur fournit la benzine monochlorée.



$$C^6H^5{-}Az^2Cl = Az^2 + C^6H^5Cl$$

Chlorure de diazobenzine. Benzine monochlorée.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau. Il ne se solidifie qu'au-dessous de — 40° et bout à + 132°. Sa densité à 0° est 1,128.

La benzine monochlorée n'est décomposée à aucune température par la potasse caustique. Cette réaction différencie profondément ce corps des dérivés chlorés des hydrocarbures gras, chez lesquels le remplacement des atomes de chlore est facile à réaliser.

BENZINES DICHLORÉES.

774. — Les trois modifications théoriquement possibles de la benzine dichlorée sont connues, mais deux seulement, l'ortho et la para, se forment par action directe du chlore sur la benzine ; la troisième n'a pu être obtenue que par voie détournée.

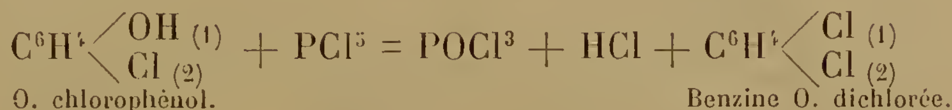
Si l'on prolonge l'action du chlore sur la benzine en présence d'iode ainsi que nous l'avons indiqué à propos du dérivé monochloré, le col de la cornue se tapisse de cristaux ; on laisse refroidir, on filtre à la trompe et on continue l'action du chlore sur la portion restée liquide; puis on fond les cristaux sous une dissolution de carbonate de potassium, et on les fait cristalliser dans l'alcool.

Le corps ainsi obtenu est principalement le dérivé para, mélangé

d'un peu du dérivé ortho que l'on peut lui enlever par fractionnement.

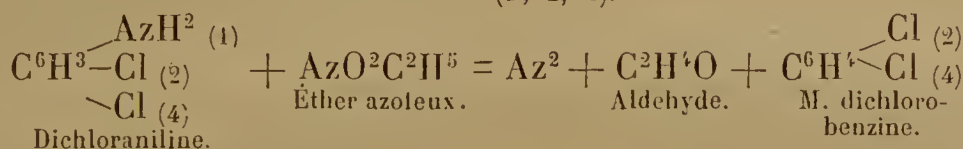
La paradichlorobenzine cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles à 56°,4, bouillant à 173°, mais se sublimant facilement dès la température ordinaire.

L'*orthodichlorobenzine* ne peut que difficilement être retirée à l'état de pureté du mélange précédent. Elle s'obtient plus facilement par l'action du perchlorure de phosphore sur l'o. chlorophénol

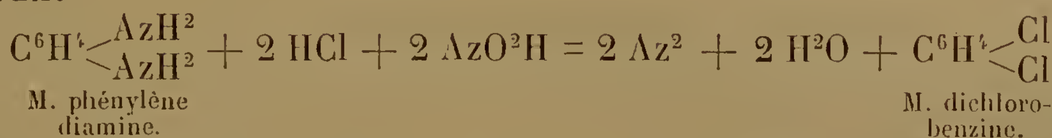


Elle est liquide, ne se solidifie pas à 14° et bout à 179°. Elle se dissout à 200° dans l'acide sulfurique fumant, tandis que le dérivé para n'est pas attaqué.

La *métadichlorobenzine* prend naissance quand on traite par l'éther azoteux la dichloraniline $_{(1,\ 2,\ 4)}$.



On peut aussi la préparer en partant de la dinitrobenzine (qui est principalement formée du dérivé méta). Celle-ci est convertie au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique en m. phénylène diamine que l'on traite par l'acide chlorhydrique et l'acide nitreux.



La m. dichlorobenzine est une huile incolore, très réfringente, d'odeur agréable ; elle se solidifie et fond à + 18°. Elle bout à 172°. Sa densité à 0° est 1,307.

BENZINES TRICHLORÉES.

775. — L'action du chlore sur la benzine ne fournit qu'une des benzines trichlorées $_{(1,\ 2,\ 4)}$ ayant par conséquent pour constitution :



Le meilleur procédé de préparation de ce corps consiste à distiller avec la potasse caustique l'hexachlorure de benzine qu'il est facile de se procurer :

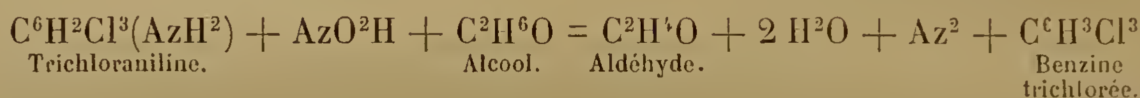


$$C^6H^6Cl^6 + 3\,KOH = 3\,KCl + 3\,H^2O + C^6H^3Cl^3$$

puis à rectifier le produit distillé.

Elle cristallise en grandes lames orthorhombiques, fusibles à 17°, bouillant à 206°. Sa densité à 10° est 1,574. Elle se dissout dans l'acide sulfurique fumant et dans l'acide azotique. Les groupes substituants occupent la position $_{(5)}$.

La *trichlorobenzine symétrique* $C^6H^3Cl^3{}_{(1,\ 3,\ 5)}$ s'obtient en traitant l'aniline trichlorée ordinaire par l'éther azoteux. Elle fond à 63° et bout à 208° :



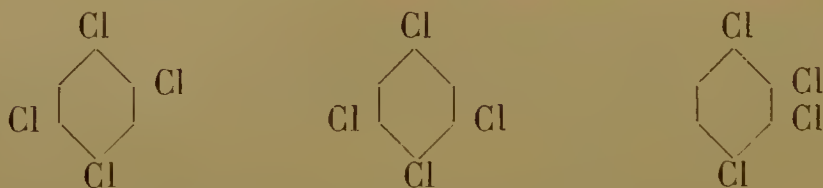
$$C^6H^2Cl^3(AzH^2) + AzO^2H + C^2H^6O = C^2H^4O + 2\,H^2O + Az^2 + C^6H^3Cl^3$$

elle est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther et la benzine. L'acide nitrique la convertit en un dérivé dinitré fusible à 68°.

La *trichlorobenzine* $_{(1,\ 2,\ 3)}$ a été préparée en traitant la dichloraniline $_{(1,\ 2,\ 3)}$ par l'acide azoteux et l'acide chlorhydrique. Elle cristallise en larges tables, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et la benzine, fondant à 53°, bouillant à 218°.

BENZINES TÉTRACHLORÉES $C^6H^2Cl^4$

776. — Les trois modifications possibles ont pour formules :



La première existe dans les produits de l'action du chlore au soleil sur la benzine. On recueille les produits passant à une température supérieure à 220° et on les refroidit. Il se sépare des houppes soyeuses que l'on lave à l'alcool froid, puis à la potasse, et que l'on sépare de la benzine pentachlorée par distillation fractionnée. Elle cristallise en longs prismes soyeux fusibles à 134°, bouillant à 240°. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à chaud (Jungfleisch).

La *benzine tétrachlorée* $_{(1,\ 3,\ 4,\ 5)}$ paraît exister en petite quantité, mélangée à la précédente. On l'obtient à l'état de pureté en remplaçant, dans l'aniline trichlorée ordinaire $_{(1,\ 3,\ 4,\ 5)}$, le groupe AzH^2 par du chlore, au moyen de l'acide nitreux et de l'acide chlorhydrique. Elle forme de belles aiguilles nacrées assez solubles dans l'alcool, fondant à 50°, bouillant à 256°.

La *benzine tétrachlorée* $_{(1,\ 2,\ 3,\ 4)}$ se prépare de la même façon, mais en partant de l'aniline tétrachlorée $_{(1,\ 2,\ 3,\ 4)}$ fusible à 67°,5. Elle forme des aiguilles facilement solubles dans la benzine et le pétrole, fondant à 45°-46°, bouillant à 254°.

BENZINES PENTA ET PERCHLORÉES.

777. — La benzine pentachlorée et la benzine perchlorée ne peuvent exister que sous une seule modification.

La *benzine pentachlorée* C^6HCl^5 est contenue dans les produits passant vers 260° de l'action du chlore sur la benzine en présence de l'iode. Elle est toujours mélangée de benzine perchlorée dont on peut la séparer par dissolution dans l'alcool, dans lequel cette dernière est peu soluble.

Elle forme de fines aiguilles fusibles à 74°, bouillant à 272°. Elle est presque insoluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant.

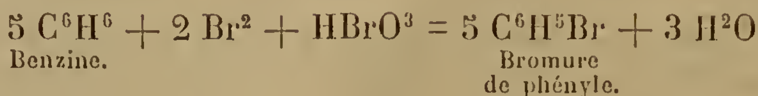
La *benzine perchlorée* C^6Cl^6 se forme par l'action du chlore sur la benzine ou sur ses dérivés chlorés en présence du chlorure d'antimoine. Elle prend également naissance lorsque l'on chauffe dans un tube au rouge le chloroforme ou des chlorures analogues. C'est un corps très stable qui prend aussi naissance dans l'action du chlore à température élevée sur la plupart des corps organiques. Elle cristallise en longues aiguilles brillantes, fusibles à 226°.

BENZINES BROMÉES.

778. — Les détails dans lesquels nous venons d'entrer pour les dérivés chlorés de la benzine nous permettront d'être brefs pour les composés bromés qui ont une histoire absolument analogue.

La *benzine monobromée* C^6H^5Br ou *bromure de phényle* se prépare en versant 25 grammes de benzine dans 100 grammes d'acide sulfurique étendu des 2/3 d'eau, et ajoutant peu à peu

50 grammes de bromate de potassium pulvérisé et un peu de brome. Il faut avoir soin que la température ne monte pas au-dessus de 30°.



$$5\,C^6H^6 + 2\,Br^2 + HBrO^3 = 5\,C^6H^5Br + 3\,H^2O$$

Benzine. Bromure de phényle.

Au bout d'une à deux heures, la benzine monobromée tombe au fond. On la lave à la potasse, puis à l'eau, et on la rectifie. Elle bout à 154°,8. Sa densité à 0° est 1,5177.

On obtient encore facilement les benzines bromées par l'action du brome sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium (Leroy). Il se produit ainsi de la benzine monobromée, des benzines dibromées para et méta, et les deux benzines tribromées $_{(1,\,2,\,4)}$ et $_{(1,\,3,\,5)}$.

L'*orthodibromobenzine* $C^6H^4Br^2$ $_{(1,\,2)}$ fond à − 1° et bout à 224°. Le *dérivé méta* est liquide. Elle ne se solidifie pas à − 27° et bout à 219°. Le *dérivé para*, qui forme la majeure partie de l'action du brome sur la benzine, cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 89°, bouillant à 218°.

La *benzine tribromée* $C^6H^3Br^3$ $_{(1,\,2,\,3)}$ cristallise en tables rhombiques fusibles à 87°,4, facilement sublimables; la *benzine tribromée* non symétrique $C^6H^3Br^3$ $_{(1,\,2,\,4)}$ s'obtient par l'action directe du brome sur l'ortho ou la paradibromobenzine ainsi que sur la benzine. Elle cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 44°, bouillant à 275°. Enfin la *benzine tribromée symétrique* $C^6H^3Br^3$ $_{(1,\,3,\,5)}$ fond à 119°,5 et bout à 278°; elle est volatile avec la vapeur d'eau.

Les trois *benzines tétrabromées* sont : $C^6H^2Br^4$ $_{(1,\,3,\,4,\,5)}$ en fines aiguilles fusibles à 98°,5, bouillant à 329° ; le composé symétrique $_{(1,\,2,\,4,\,5)}$ qui se produit par l'action du brome sur la benzine à 150°, cristallise en longs prismes fusibles à 174°, et la tétrabromobenzine $_{(1,\,2,\,3,\,4)}$ est en petites aiguilles fusibles à 160°.

La *benzine pentabromée* C^6HBr^5 fond à 260° et la benzine perbromée à 355°.

Nous avons cité ces nombreux dérivés parce qu'ils représentent tous ceux que la théorie prévoit. On connaît en outre un certain nombre de benzines iodées, fluorées, bromochlorées, etc. ; ces corps offrent trop peu d'intérêt pour que nous nous y arrêtions.

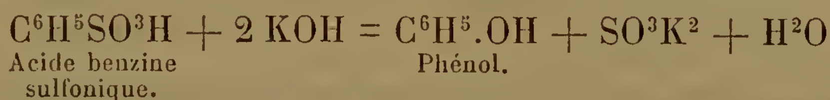
ACIDE BENZINE SULFONIQUE $C^6H^5SO^3H$.

779. — La benzine se dissout à froid dans l'acide sulfurique fumant et se transforme en un acide particulier, car elle ne peut être précipitée de nouveau par addition d'eau.

Le meilleur moyen de préparer cette combinaison consiste à chauffer au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, deux parties de benzine avec deux parties d'acide sulfurique ordinaire additionné d'une partie d'acide sulfurique fumant (à 20 p. 100 d'anhydride). Lorsqu'il ne se condense plus de benzine dans le réfrigérant, on laisse refroidir, on verse dans une grande quantité d'eau, puis on sature par le carbonate de baryum. Il se forme du sulfate de baryum insoluble et du benzine sulfonate de baryum soluble; on filtre et on évapore; le sel de baryum cristallise; on peut le purifier en le décomposant par le sulfate de cuivre, filtrant pour séparer le sulfate de baryum, faisant cristalliser le sel de cuivre, et finalement le décomposant par l'hydrogène sulfuré.

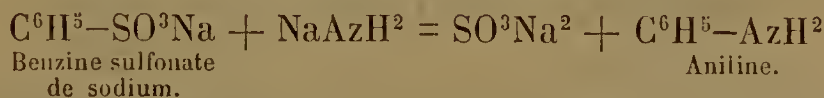
L'acide benzine sulfonique libre cristallise en petites aiguilles déliquescentes fusibles à 40-42°. A une température plus élevée, il se décompose en benzine sulfone $(C^6H^5)^2SO^2$, gaz sulfureux et acide sulfurique.

En présence des alcalis caustiques à haute température, la décomposition est tout autre; il se forme du phénol et du sulfite.



$$\underset{\text{Acide benzine sulfonique.}}{C^6H^5SO^3H} + 2\,KOH = \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + SO^3K^2 + H^2O$$

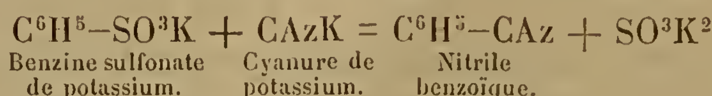
L'amidure de sodium le convertit en aniline.



$$\underset{\text{Benzine sulfonate de sodium.}}{C^6H^5{-}SO^3Na} + NaAzH^2 = SO^3Na^2 + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2}$$

Ces deux réactions, où cet acide se dédouble en donnant un sulfite, lui avaient valu le nom d'*acide phénylsulfureux*. Ce nom est impropre; ce composé n'est pas un éther sulfureux du phénol; le groupe C^6H^5 y est directement relié au soufre comme le montre sa facile transformation en benzine sulfone ou en sulfure de phényle; aussi a-t-on remplacé son nom par celui de *phénylsulfonique* ou mieux *benzine sulfonique*, qui rappelle son analogie avec l'acide benzine carbonique ou benzoïque.

L'acide benzine sulfonique ou ses sels, chauffés avec du cyanure de potassium, se convertissent en nitrile benzoïque :

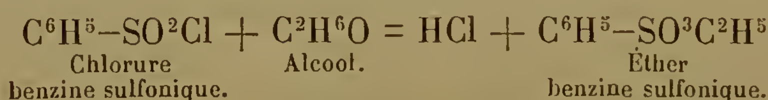

$$C^6H^5{-}SO^3K + CAzK = C^6H^5{-}CAz + SO^3K^2$$

Nous savons que le chlorure de phényle C^6H^5Cl ne fait pas la double réaction avec les divers réactifs, comme les chlorures de la série grasse; cette réaction nous montre que, dans la plupart des cas, l'acide benzine sulfonique pourra le remplacer.

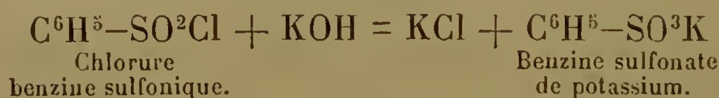
Les benzines sulfonates alcalins sont déliquescents; *celui de baryum* $(C^6H^5SO^3)^2Ba, H^2O$, cristallise en tables peu solubles dans l'alcool; le *benzine sulfonate de cuivre* $(C^6H^5SO^3)^2Cu,6H^2O$ forme de grandes lames bleu clair qui perdent leur eau à 170°.

On obtient le *chlorure* correspondant $C^6H^5{-}SO^2Cl$ en chauffant un mélange de perchlorure et d'oxychlorure de phosphore avec du benzine sulfonate de sodium; on précipite ensuite par l'eau; on sèche le liquide huileux qui se sépare sur le chlorure de calcium, et on le distille dans le vide.

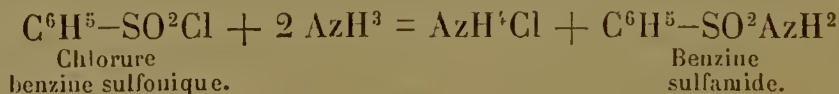
Ce chlorure est liquide; il se prend à 0° en une masse cristalline, et bout à 246° en se décomposant partiellement; mais il ne s'altère pas par distillation dans le vide. Sa densité à 23° est 1,378. Il est insoluble dans l'eau, qui ne le décompose pas sensiblement. L'alcool le convertit en éther benzine sulfonique.


$$C^6H^5{-}SO^2Cl + C^2H^6O = HCl + C^6H^5{-}SO^3C^2H^5$$

Les alcalis caustiques le décomposent immédiatement avec production de benzine sulfonate.


$$C^6H^5{-}SO^2Cl + KOH = KCl + C^6H^5{-}SO^3K$$

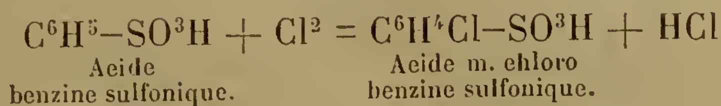
L'ammoniaque aqueuse le transforme en *benzine sulfamide*


$$C^6H^5{-}SO^2Cl + 2\,AzH^3 = AzH^4Cl + C^6H^5{-}SO^2AzH^2$$

Cette même amide se produit par distillation sèche du benzine sulfonate d'ammonium. Elle se dépose de sa solution alcoolique en lamelles fusibles à 149°, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Lorsque l'on traite l'acide benzine sulfonique par le chlore

ou le brome, il y a formation d'un produit de substitution, et l'élément halogène se place dans la situation méta.



$$C^6H^5{-}SO^3H + Cl^2 = C^6H^4Cl{-}SO^3H + HCl$$

Si l'on traite au contraire la benzine monochlorée ou monobromée par l'acide sulfurique fumant, on obtient un isomère du corps précédent, substitué en position para.

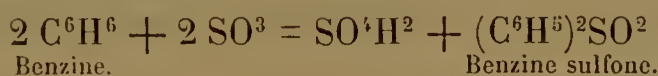
L'*acide o. chlorobenzine sulfonique* se prépare au moyen de l'acide o. amidobenzine sulfonique, en remplaçant un groupe AzH^2 par un atome de chlore. Il est liquide ; son chlorure fond à 28°,5 et son amide à 188°.

L'*acide méta* cristallise en lamelles déliquescentes ; son chlorure est liquide et ne se congèle pas, même dans un mélange réfrigérant ; son amide cristallise en tables fusibles à 148°.

Le *dérivé para* forme des aiguilles déliquescentes. Son chlorure cristallise en prismes fusibles à 53° ; son amide forme des feuillets fondant à 143°.

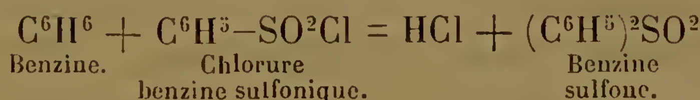
BENZINE SULFONE $(C^6H^5)^2SO^2$.

780. — L'anhydride sulfurique réagit différemment sur la benzine ; il se produit de la *benzine sulfone*, fréquemment désignée sous le nom de *sulfobenzide*.



$$2\,C^6H^6 + 2\,SO^3 = SO^4H^2 + (C^6H^5)^2SO^2$$

On obtient le même composé dans la distillation sèche de l'acide benzine sulfonique, ainsi que dans l'action de la benzine sur le chlorure de l'acide benzine sulfonique en présence de chlorure d'aluminium.

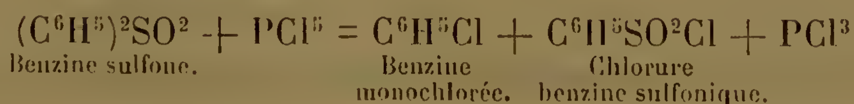


$$C^6H^6 + C^6H^5{-}SO^2Cl = HCl + (C^6H^5)^2SO^2$$

Le produit de la réaction est lavé à l'eau, et le résidu purifié par cristallisations dans l'alcool.

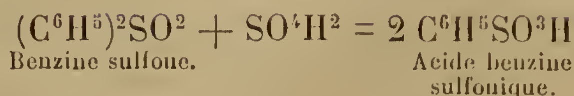
La benzine sulfone se dépose de sa solution aqueuse en petites aiguilles feutrées et de sa solution benzinique en grands prismes rhombiques, fusibles à 128°, et se sublimant dès cette température.

Le perchlorure de phosphore la dédouble en benzine monochlorée et chlorure benzine sulfonique.



$$(C^6H^5)^2SO^2 + PCl^5 = C^6H^5Cl + C^6H^5SO^2Cl + PCl^3$$

L'acide sulfurique la décompose de même en donnant l'acide benzine sulfonique.



$$(C^6H^5)^2SO^2 + SO^4H^2 = 2\ C^6H^5SO^3H$$

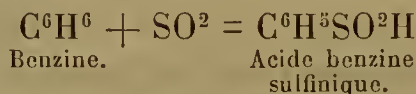
Benzine sulfone. Acide benzine sulfonique.

Le chlore s'y combine à froid en donnant un produit d'addition $(C^6H^5)^2\ SO^2\ Cl^4$ qui perd rapidement de l'acide chlorhydrique et se transforme en dichlorobenzine sulfone. L'acide nitrique la convertit de même en un produit de substitution.

ACIDE BENZINE SULFINIQUE $C^6H^5—SO^2H$.

781. — La réduction de l'acide benzine sulfonique fournit un acide moins oxygéné, l'*acide benzine sulfinique*. Le meilleur procédé de préparation de ce corps consiste à dissoudre le chlorure benzine sulfonique dans quatre fois son volume d'alcool, et à ajouter à la solution de la poudre de zinc par petites portions jusqu'à ce que l'odeur du chlorure ait disparu. On lave la masse pâteuse avec une petite quantité d'eau, et on décompose le sel de zinc par le carbonate de sodium. On peut faire cristalliser le sel de sodium, ou le décomposer par l'acide chlorhydrique pour obtenir l'acide benzine sulfinique libre (Schiller et Otto).

Ce même acide se produit quand on dirige un courant de gaz sulfureux dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts).



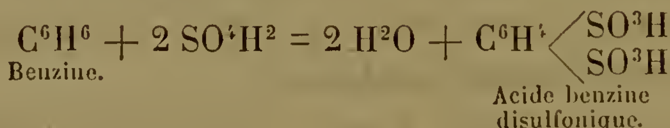
$$C^6H^6 + SO^2 = C^6H^5SO^2H$$

Benzine. Acide benzine sulfinique.

Il forme des cristaux brillants, peu solubles dans l'alcool et l'éther, plus solubles dans la benzine, fusibles à 98°,5. Il forme des sels solubles dans l'eau et cristallisables.

ACIDES BENZINE DISULFONIQUES.

782. — Lorsque l'on soumet de nouveau l'acide benzine sulfonique à l'action de l'acide sulfurique fumant, on peut substituer un second atome d'hydrogène de la benzine par un groupe SO^3H.



$$C^6H^6 + 2\ SO^4H^2 = 2\ H^2O + C^6H^4\begin{cases}SO^3H\\SO^3H\end{cases}$$

Benzine. Acide benzine disulfonique.

On obtient ainsi un mélange des dérivés méta et para, ce dernier

en quantité d'autant plus grande que la température a été plus élevée.

Pour préparer ces acides, on chauffe pendant six heures à 100° au réfrigérant ascendant 100 grammes de benzine avec 100 grammes d'acide sulfurique ordinaire et 50 grammes d'acide à 20 p. 100 d'anhydride, puis on ajoute de nouveau 50 grammes du même acide et on chauffe de nouveau six heures à 240°. Le liquide, refroidi, est étendu d'eau, saturé par le carbonate de baryum, filtré et évaporé. Le sel de baryum, purifié par cristallisation, est décomposé par le carbonate de potassium. Enfin, on sépare les deux sels de potassium par cristallisation, le sel para étant plus soluble.

L'*acide m. benzine disulfonique* $C^6H^4(SO^3H)^2\ 2\frac{1}{2}H^2O$ cristallise en prismes déliquescents. Le *sel de potassium* forme des prismes terminés par des pointements.

Le *sel de baryum* $C^6H^4(SO^3)^2Ba, 2H^2O$ cristallise en prismes solubles dans deux parties d'eau bouillante.

L'*acide p. benzine disulfonique* ressemble à l'acide méta. Son sel de potassium $C^6H^4(SO^3K)^2, H^2O$ cristallise en lamelles solubles dans deux parties d'eau bouillante.

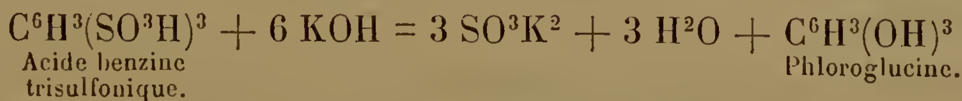
Le *sel de baryum* $C^6H^4(SO^3)^2Ba, H^2O$ forme des croûtes cristallines solubles dans 13 parties d'eau à 100°.

On connaît en outre l'acide *ortho* obtenu par voie détournée. Ses sels sont beaucoup plus solubles.

ACIDE BENZINE TRISULFONIQUE.

783. — Lorsque l'on chauffe pendant longtemps à 300° de la benzine avec de l'acide sulfurique fumant en présence d'anhydride phosphorique, on obtient un acide benzine trisulfonique $C^6H^3(SO^3H)^3, 3H^2O$, qui cristallise en longues aiguilles.

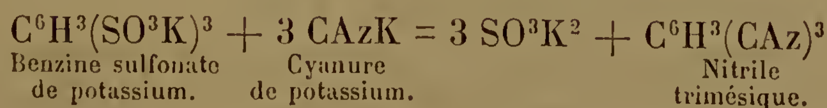
Fondu avec la soude caustique, il donne de la phloroglucine.



$$C^6H^3(SO^3H)^3 + 6\ KOH = 3\ SO^3K^2 + 3\ H^2O + C^6H^3(OH)^3$$

Acide benzine trisulfonique. — Phloroglucine.

Chauffé avec le cyanure de potassium, il fournit le nitrile de l'acide trimésique.



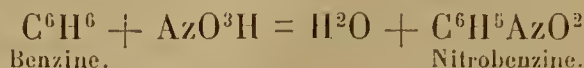
$$C^6H^3(SO^3K)^3 + 3\ CAzK = 3\ SO^3K^2 + C^6H^3(CAz)^3$$

Benzine sulfonate de potassium. — Cyanure de potassium. — Nitrile trimésique.

Ces deux réactions fixent sa constitution en montrant que les trois groupes SO^3H occupent les positions 1, 3, 5.

NITROBENZINE.

784. — Ce corps important a été découvert en 1834 par Mitscherlisch dans l'action de l'acide nitrique sur la benzine.



$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + AzO^3H = H^2O + \underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5AzO^2}$$

Sa préparation en grand a été réalisée la première fois par Collas, et fait aujourd'hui l'objet d'une industrie importante.

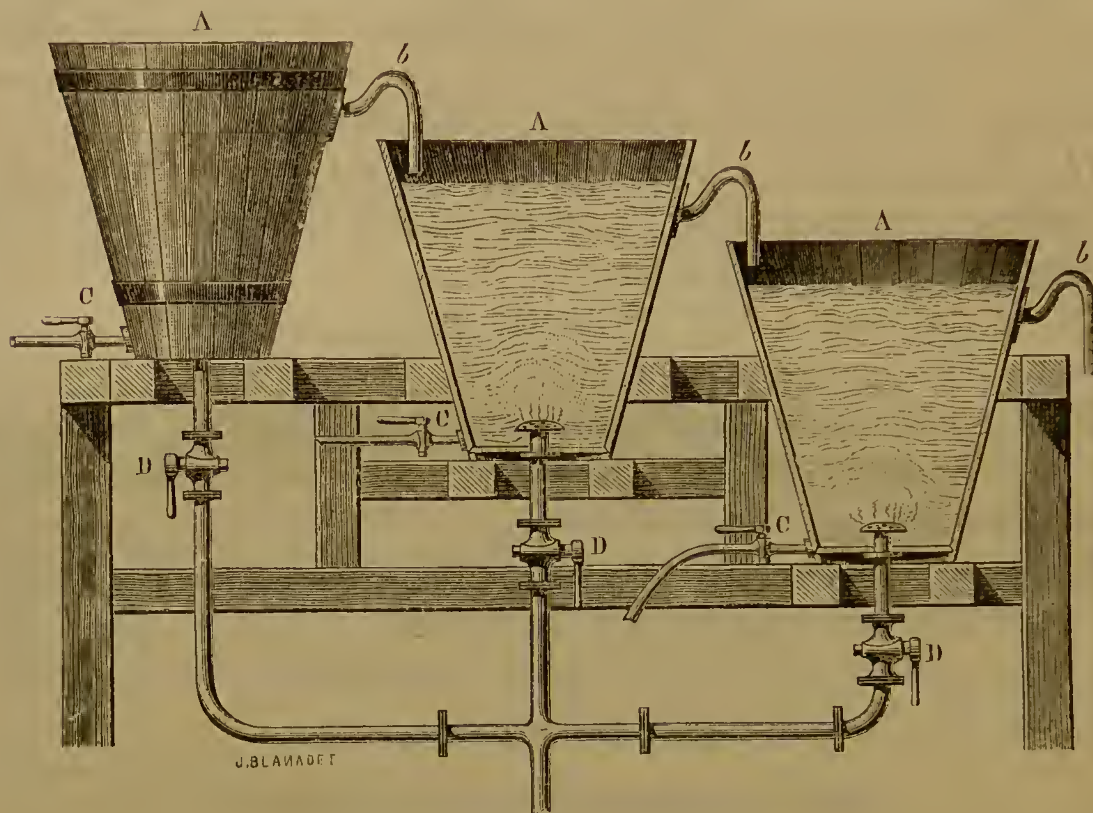


Fig. 85.

On peut préparer la nitrobenzine en partant de la benzine pure, ou bien en partant de benzine mélangée de ses homologues supérieurs; on obtient alors des nitrobenzines propres à la préparation de certaines matières colorantes, mais dont on ne peut plus séparer les composants.

La préparation s'effectue dans un cylindre en fonte muni d'un agitateur; on y introduit deux parties de benzine, et on y fait couler lentement un mélange de deux parties d'acide azotique à 40° et de deux parties d'acide sulfurique à 66°.

Au début la masse s'échauffe beaucoup ; on modère la réaction en faisant circuler de l'eau froide autour des cylindres; au bout de trois heures environ, on cesse de refroidir de façon que la température de l'eau qui entoure les cylindres monte à 80°. Pen-

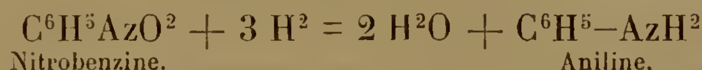
dant toute cette préparation, il ne doit pas se dégager de vapeurs nitreuses. On décante alors l'acide (1) et on distille le liquide dans un courant de vapeur. On obtient un mélange de benzine et de nitrobenzine (40 p. 100) qui est employé pour une nouvelle opération. Puis on lave la nitrobenzine qui est restée dans l'alambic d'abord à l'eau, puis à la soude faible. Ce lavage est la partie délicate de l'opération ; c'est lui qui entraîne le plus de pertes. On se sert d'une série de cuves en bois dans lesquelles l'eau arrive à la partie inférieure par une pomme d'arosoir, et s'écoule à la partie supérieure dans la suivante, et finalement dans une cuve où elle laisse déposer la nitrobenzine qu'elle a pu entraîner (fig. 85).

C'est dans cet état qu'est livrée la nitrobenzine commerciale. 100 parties de benzine fournissent 135 à 150 parties de nitrobenzine.

La nitrobenzine pure des laboratoires doit être préparée avec de la benzine pure, et rectifiée plusieurs fois.

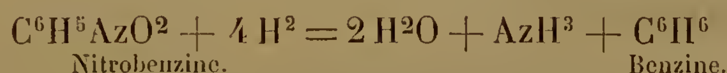
La nitrobenzine se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre, d'une odeur rappelant celle des amandes amères, qui la fait employer en parfumerie sous le nom d'*essence de Mirbane*. Elle bout à 213° et se solidifie à + 3° en aiguilles incolores. Sa densité à 0° est 1,200°. Elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine, mais est presque insoluble dans l'eau.

L'hydrogène naissant la réduit en donnant des produits qui varient suivant la nature de l'agent employé. Ainsi le fer et l'acide acétique, ou l'étain et l'acide chlorhydrique, la transforment en aniline.



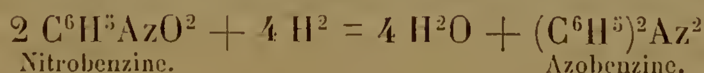
$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5AzO^2} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2}$$

La réduction peut même aller jusqu'à la formation de benzine.



$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5AzO^2} + 4\,H^2 = 2\,H^2O + AzH^3 + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

L'amalgame de sodium la transforme en azoxybenzine $(C^6H^5)^2Az^2O$, azobenzine $(C^6H^5)^2Az^2$ et hydrazobenzine $(C^6H^5)^2Az^2H^2$.



$$2\,\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5AzO^2} + 4\,H^2 = 4\,H^2O + \underset{\text{Azobenzine.}}{(C^6H^5)^2Az^2}$$

Le chlore et le brome sont sans action à froid sur la nitrobenzine ; à 200° ou en présence d'iode ou de chlorure d'antimoine, la substitution a lieu, l'élément halogène se fixant dans la situation méta.

(1) Cet acide est employé à la préparation de l'acide nitrique nécessaire à la fabrication de la nitrobenzine, en l'additionnant de nitrate de sodium et distillant.

La potasse aqueuse l'attaque peu, même à l'ébullition; avec la potasse alcoolique, on obtient de l'azoxybenzine, de l'aniline et de l'acide oxalique.

L'acide chlorhydrique concentré la convertit en dichloraniline.



$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5{-}AzO^2} + 4\,HCl = \underset{\text{Dichloraniline.}}{C^6H^3Cl^2{-}AzH^2} + 2\,H^2O + Cl^2$$

Cette réaction a vraisemblablement lieu en deux phases. Dans la première il se produit du chlore et de l'aniline, et dans la seconde les deux corps formés réagissent en donnant la dichloraniline.

L'acide nitrique concentré la convertit en dinitrobenzine.

La nitrobenzine est employée en parfumerie sous le nom d'*essence de Mirbane;* elle sert, malgré son odeur âcre, à frauder ou à remplacer l'essence d'amandes amères. On l'emploie quelquefois en chimie comme oxydant, notamment dans la préparation de la quinoléine; mais sa principale application consiste dans la préparation de l'aniline.

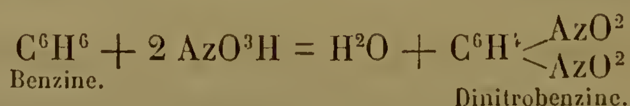
La nitrobenzine est toxique, et ses vapeurs suffisent pour occasionner de violents maux de tête ; aussi doit-elle être maniée avec précaution.

On peut doser la nitrobenzine dans un mélange en déterminant la quantité de chlorure d'étain qu'elle peut oxyder. On le chauffe pendant quelques instants avec une quantité connue de chlorure stanneux, puis on détermine, au moyen de la solution d'iode, la quantité de chlorure stanneux inattaquée.

Les nitrotoluènes se réduiraient de même en exigeant une quantité sensiblement égale de chlorure stanneux ; aussi, pour la doser en présence des nitrotoluènes, faut-il déterminer le point d'ébullition du mélange.

DINITROBENZINES $C^6H^4(AzO^2)^2$.

785. — L'acide nitrique peut substituer un second et même un troisième atome d'hydrogène, lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de la benzine ou de la nitrobenzine.



$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + 2\,AzO^3H = H^2O + \underset{\text{Dinitrobenzine.}}{C^6H^4{<}^{AzO^2}_{AzO^2}}$$

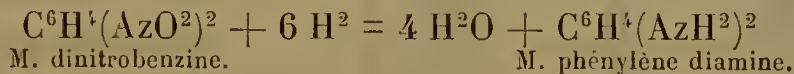
Les trois modifications théoriquement possibles prennent naissance simultanément, mais la méta prédomine beaucoup.

Pour les préparer, on ajoute de la nitrobenzine à un mélange

à parties égales d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, on fait bouillir quelques instants, puis on précipite par l'eau. Il se sépare une bouillie cristalline de dinitrobenzine que l'on lave à l'eau ; l'on presse et l'on fait cristalliser dans l'alcool. La métadinitrobenzine se dépose, tandis que les eaux mères contiennent toute la para et l'ortho, mélangées encore d'une certaine quantité de méta. On les sépare par cristallisation fractionnée en utilisant les deux propriétés suivantes : la métadinitrobenzine est beaucoup plus soluble dans l'alcool absolu que le dérivé para, moins soluble que l'ortho; l'orthodinitrobenzine est soluble à chaud dans l'acide acétique cristallisable, et y est presque insoluble à froid.

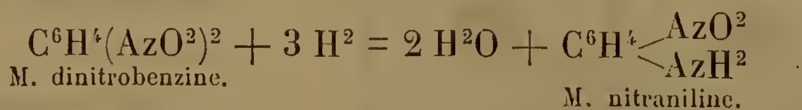
L'*orthodinitrobenzine* forme des prismes jaune pâle, fusibles à 118°, se sublimant à une température plus élevée. A 25° elle se dissout dans trois parties d'alcool absolu.

La *métadinitrobenzine* forme la majeure partie du produit de la réaction précédente. Elle cristallise en tables rhombiques fusibles à 90°, bouillant sans décomposition à 297°. Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle se transforme en m. phénylène diamine :



$$\underset{\text{M. dinitrobenzine.}}{C^6H^4(AzO^2)^2} + 6\,H^2 = 4\,H^2O + \underset{\text{M. phénylène diamine.}}{C^6H^4(AzH^2)^2}$$

tandis que le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique ne réduit qu'un seul des groupes AzO^2, et fournit ainsi la m. nitraniline :



$$\underset{\text{M. dinitrobenzine.}}{C^6H^4(AzO^2)^2} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + \underset{\text{M. nitraniline.}}{C^6H^4 \begin{matrix} \diagup AzO^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}}$$

La *paradinitrobenzine* cristallise en aiguilles blanches, groupées en éventail, fusibles à 171—172°. Elle est très peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant.

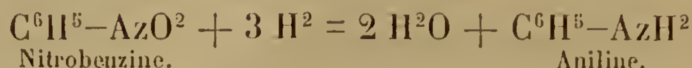
On connaît deux des trois *trinitrobenzines* $C^6H^3(AzO^2)^3$ qui se forment par l'action prolongée du mélange acide sur la benzine. L'une d'elles, $_{(1,\ 3,\ 5)}$, cristallise en feuillets fusibles à 121°; la deuxième trinitrobenzine $_{(1,\ 2,\ 4)}$ n'a pas été isolée pure.

ANILINE $C^6H^5.AzH^2$.

786. — L'aniline a été découverte en 1826 par Unverdorben qui l'obtint dans la distillation sèche de l'indigo (*anil* en portugais).

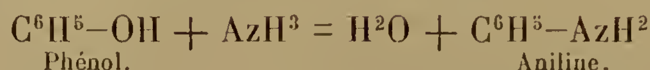
Runge la retrouva dans le goudron de houille, et Zinin prépara par réduction de la nitrobenzine; enfin Hofmann identifia ces diverses substances.

L'aniline prend naissance : par réduction de la nitrobenzine (Zinin) :



$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5\text{—}AzO^2} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5\text{—}AzH^2}$$

par l'action de l'ammoniaque sur le phénol en présence de chlorure de zinc (Hofmann) :



$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5\text{—}OH} + AzH^3 = H^2O + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5\text{—}AzH^2}$$

Enfin on la trouve en petite quantité dans le goudron de houille et dans l'huile animale de Dippel.

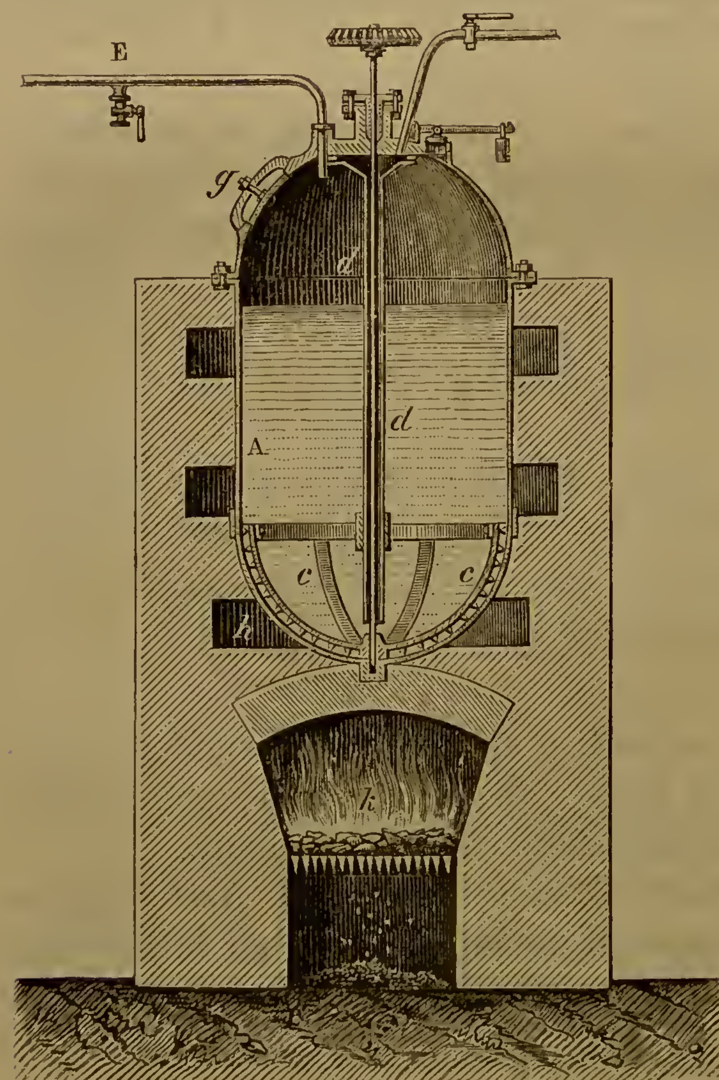


Fig. 86.

L'aniline est aujourd'hui la matière première d'une industrie très importante, celle des matières colorantes; on utilise la petite quantité que l'on retire du goudron de houille et celle que l'on prépare au moyen de la réduction de la nitrobenzine.

Cette réduction peut être effectuée de bien des façons, soit au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, de l'acide arsénieux, du sucre, de l'étain et l'acide chlorhydrique, du sulfhydrate d'ammoniaque, etc. Dans l'industrie, on emploie presque uniquement comme agent réducteur le fer et l'acide acétique ou chlorhydrique. La réduction s'effectue dans de grands cylindres de

fonte A, disposés verticalement, d'une capacité de 1000 litres (fig. 86).

Ces cylindres sont munis d'un agitateur C mu par la vapeur, d'un tube plongeant D, permettant d'introduire la vapeur, et d'un tube de dégagement E communiquant avec un serpentin.

On introduit dans le cylindre 125 kilogrammes de nitrobenzine, 8 kilogrammes d'acide chlorhydrique étendu de 6 fois son poids d'eau, et 30 kilogrammes de fonte pulvérisée, puis on met l'agitateur en marche; une vive réaction se déclare et le liquide commence à distiller. On ajoute peu à peu de la fonte pulvérisée, jusqu'à ce que l'on en ait introduit en tout 180 kilogrammes. Il importe d'ajouter peu à peu la limaille de fonte et de remuer sans cesse la masse; car, si la réaction était trop vive, il pourrait y avoir réduction de l'aniline en benzine et ammoniaque.

La réaction terminée, on ajoute dans le cylindre même de la chaux jusqu'à réaction alcaline, et on fait barbotter un courant de vapeur qui entraîne l'aniline. On la décante et on la rectifie.

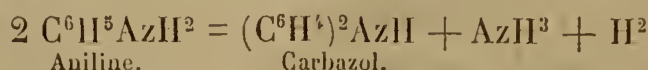
La distillation à la vapeur étant dispendieuse, et la distillation à feu nu donnant de mauvais résultats, on a proposé d'épuiser la masse pâteuse contenue dans les cylindres par la benzine qui se charge de l'aniline; la distillation de cette solution permet de séparer facilement l'aniline, tandis que la benzine régénérée peut servir à un nouvel épuisement.

787. — L'aniline du commerce renferme toujours des toluidines. On peut obtenir de l'aniline pure par le procédé suivant. L'aniline commerciale est rectifiée plusieurs fois, en recueillant ce qui passe entre 180 et 185°; on y ajoute 20 p. 100 d'acide sulfurique étendu, et on distille le mélange; la majeure partie des bases étrangères contenues dans le mélange distille, et il ne reste guère que du sulfate d'aniline; on le dessèche et on l'épuise à plusieurs reprises par l'éther. Le sulfate de toluidine s'y dissout, tandis que le sulfate d'aniline reste insoluble; enfin on le distille avec la soude caustique qui met en liberté l'aniline.

L'aniline forme un liquide huileux, incolore quand il est récemment préparé, brunissant rapidement en absorbant l'oxygène de l'air. Elle bout à 182°, et se prend dans un mélange réfrigérant en une masse cristalline fusible à — 8°; la présence d'une petite quantité d'o. toluidine abaisse beaucoup son point de fusion. Sa densité est 1,0361 à 0°. Elle se dissout à froid dans 31 parties d'eau, et cette solution bleuit très faiblement le tournesol. Elle est so-

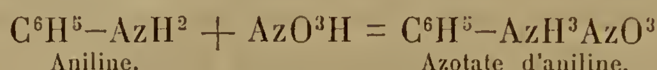
luble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'aniline se décompose quand on la fait passer dans un tube chauffé au rouge, avec production de carbazol.



$$2\ C^6H^5AzH^2 = (C^6H^4)^2AzH + AzH^3 + H^2$$
$$\underset{\text{Aniline.}}{} \qquad \underset{\text{Carbazol.}}{}$$

L'aniline est une base ; elle s'unit avec les acides pour former des sels, comme l'ammoniaque elle-même :



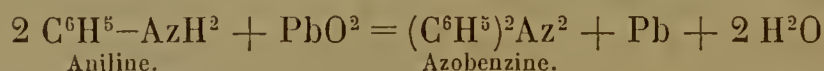
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + AzO^3H = \underset{\text{Azotate d'aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^3AzO^3}$$

elle peut également déplacer certains oxydes de leurs sels ; ainsi, la solution aqueuse d'aniline précipite les oxydes de fer, de zinc, d'alumine ; elle précipite en blanc le chlorure mercurique, mais ne précipite pas le nitrate.

Réactions. — L'aniline est très vivement attaquée par les oxydants avec lesquels elle donne naissance à de belles matières colorantes : les hypochlorites alcalins colorent sa solution aqueuse en violet ; l'addition d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque fait virer la solution au rose. Cette réaction, extrêmement sensible, permet de déceler $\frac{1}{150.000}$ d'aniline.

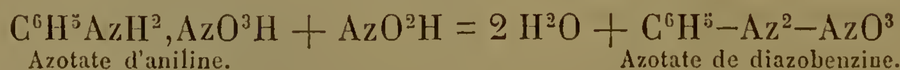
Si l'on dissout un peu d'aniline dans l'acide sulfurique concentré, et que l'on ajoute un cristal de bichromate de potassium, on obtient une belle coloration bleue qui disparaît par addition d'eau.

Le permanganate de potassium ou le peroxyde de plomb la convertissent en azobenzine $(C^6H^5)^2Az^2$ ou en azoxybenzine $(C^6H^5)^2Az^2O$



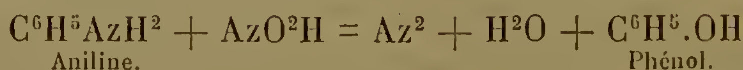
$$2\ \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + PbO^2 = \underset{\text{Azobenzine.}}{(C^6H^5)^2Az^2} + Pb + 2\ H^2O$$

L'acide nitreux donne avec les sels d'aniline les sels correspondants de diazobenzine si la réaction a lieu à froid :

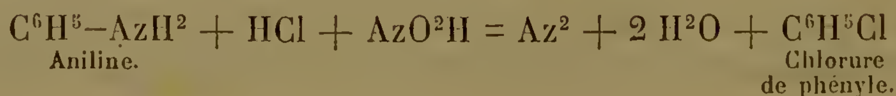


$$\underset{\text{Azotate d'aniline.}}{C^6H^5AzH^2,AzO^3H} + AzO^2H = 2\ H^2O + \underset{\text{Azotate de diazobenzine.}}{C^6H^5{-}Az^2{-}AzO^3}$$

A la température de l'ébullition, l'acide nitreux la convertit en phénol ou en ses éthers suivant que la réaction a lieu en milieu alcalin ou acide :

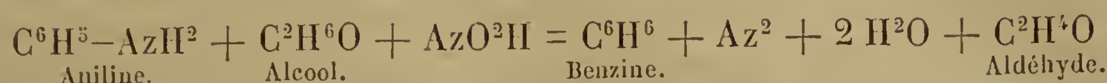


$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5AzH^2} + AzO^2H = Az^2 + H^2O + \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH}$$



$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + HCl + AzO^2H = Az^2 + 2\ H^2O + \underset{\text{Chlorure de phényle.}}{C^6H^5Cl}$$

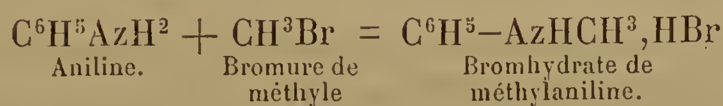
En solution alcoolique, l'acide nitreux la transforme en benzine.



$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + AzO^2H = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + Az^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

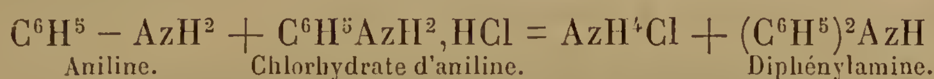
Ces trois réactions permettent donc de revenir de l'aniline à la benzine, au phénol ou à ses éthers ; elles ont lieu également pour les dérivés de substitution de l'aniline, et nous ont permis déjà de préparer certains derivés de substitution de la benzine.

Les chlorures, bromures et iodures alcooliques s'unissent à froid avec l'aniline en donnant les sels correspondants des anilines alcoylées.



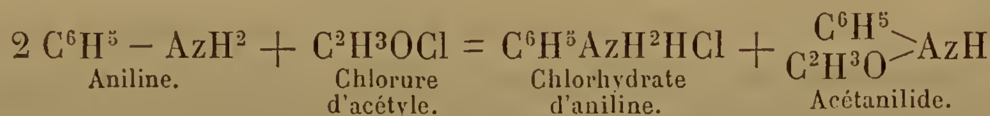
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5AzH^2} + \underset{\text{Bromure de méthyle}}{CH^3Br} = \underset{\text{Bromhydrate de méthylaniline.}}{C^6H^5{-}AzHCH^3,HBr}$$

Au contraire, le chlorure et le bromure de phényle sont sans action sur l'aniline, même à température élevée ; cependant on obtient la base correspondante en chauffant l'aniline avec le chlorhydrate d'aniline.



$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5 - AzH^2} + \underset{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}{C^6H^5AzH^2,HCl} = AzH^4Cl + \underset{\text{Diphénylamine.}}{(C^6H^5)^2AzH}$$

Les chlorures acides réagissent de même en donnant des *anilides*.



$$\underset{\text{Aniline.}}{2\,C^6H^5 - AzH^2} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3OCl} = \underset{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}{C^6H^5AzH^2HCl} + \underset{\text{Acétanilide.}}{{}^{C^6H^5}_{C^2H^3O}{>}AzH}$$

Le chlore et le brome attaquent très vivement l'aniline ; il se forme une petite quantité de dérivés mono et bisubstitués, mais principalement de l'aniline trichlorée ou tribromée.

L'acide sulfurique la convertit en acide sulfanilique $C^6H^4{<}^{SO^3H}_{AzH^2}$.

SELS D'ANILINE.

788. — L'aniline s'unit comme l'ammoniaque avec les acides sans élimination d'eau. Ces sels sont généralement cristallisables, solubles dans l'eau et l'alcool. Ils sont décomposés à chaud par les alcalis caustiques avec mise en liberté d'aniline. L'ammoniaque déplace à froid l'aniline de ses sels ; la réaction contraire a lieu à chaud.

Le *chlorhydrate d'aniline* forme des aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans la benzine. Il bout sans décomposition apparente à 244°, mais sa densité de vapeur montre qu'il

est dissocié à cette température. Sa solution alcoolique additionnée de chlorure de platine et évaporée lentement laisse déposer de belles aiguilles jaunes de *chloroplatinate d'aniline* $(C^6H^7Az.HCl)^2PtCl^4$ solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. L'aniline forme également des chlorures doubles avec d'autres métaux, notamment ceux de zinc, de cadmium et de mercure.

Le *bromhydrate* est moins soluble que le chlorhydrate; il forme de grands prismes orthorhombiques, sublimables sans décomposition.

Le *sulfate d'aniline* $(C^6H^7Az)^2SO^4H^2$ se prend en une masse cristalline par mélange direct des deux substances. L'alcool l'abandonne en paillettes micacées, très solubles dans l'eau et l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther. Il se décompose au-dessus de 100° en donnant de l'acide sulfanilique, de l'eau et de l'aniline.

Une solution aqueuse d'aniline précipite par addition d'une solution alcoolique d'acide picrique. Le précipité jaune, qui est du *picrate d'aniline* $C^6H^7AzC^6H^2(OH)(AzO^2)^3$, se dissout dans l'alcool bouillant et cristallise par refroidissement.

RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ANILINE.

789. — L'aniline est employée pour la préparation des couleurs dites d'aniline, tantôt pure, tantôt mélangée de quantités variables d'ortho et de paratoluidine; il importe donc de pouvoir la reconnaître et la doser.

Nous avons indiqué les réactions caractéristiques de l'aniline, celle de l'acide chromique et celle de l'hypochlorite de sodium. Dans le cas de l'aniline impure, on n'obtient souvent par cette dernière réaction qu'une couleur brune, due à la présence d'impuretés. On les enlève en agitant le liquide avec l'éther, et alors la teinte bleue apparaît de nouveau dans le mélange.

Cette réaction ainsi effectuée permet de retrouver $\frac{1}{1000}$ d'aniline dans l'o. toluidine. Il est plus difficile de retrouver l'o. toluidine en petite quantité dans l'aniline. On dissout le mélange des deux bases dans l'éther, et on ajoute un peu d'acide oxalique. Les premiers précipités contiennent toute la toluidine à l'état d'oxalate. On les lave avec l'éther, on les décompose par la soude, on épuise de nouveau par l'éther, puis on l'évapore; dans le résidu on peut retrouver l'orthotoluidine qui donne une coloration rouge

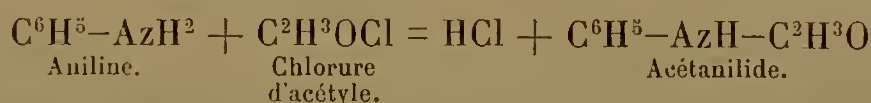
avec l'acide sulfurique additionné d'une goutte d'acide nitrique fumant.

La paratoluidine peut de même être retrouvée en convertissant les bases en oxalates. Cette fois, l'oxalate de p. toluidine se précipite le premier. On cherche donc la p. toluidine dans le premier précipité et l'aniline dans le dernier.

Pour doser les bases contenues dans une aniline commerciale, on en prend la densité et le point d'ébullition. Des tables à double entrée permettent avec ces données de trouver approximativement la proportion d'aniline et de toluidine existant dans le mélange ; enfin, on détermine la proportion d'orthotoluidine en faisant bouillir au réfrigérant ascendant 10 grammes du mélange avec 200 grammes d'alcool et 23 grammes d'acide picrique. Par refroidissement, le picrate d'orthotoluidine se dépose ; on le lave avec 50 grammes d'alcool, on le sèche et on le pèse. Pour éviter toute correction due à la température ou à la concentration de l'alcool, on opère simultanément avec un mélange à proportions égales d'aniline, d'o. toluidine et de p. toluidine, et on calcule la proportion d'o. toluidine par une simple proportion.

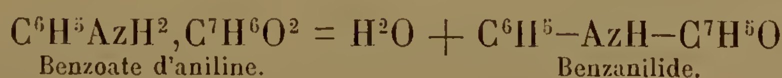
ANILIDES.

790. — On désigne sous le nom d'*anilides* les alcalamides correspondant à l'aniline. Ces corps prennent donc naissance par l'action des chlorures ou des anhydrides acides sur l'aniline :



$$C^6H^5{-}AzH^2 + C^2H^3OCl = HCl + C^6H^5{-}AzH{-}C^2H^3O$$

ou encore par distillation sèche d'un sel d'aniline :

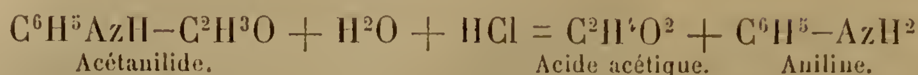


$$C^6H^5AzH^2,C^7H^6O^2 = H^2O + C^6H^5{-}AzH{-}C^7H^5O$$

La plus intéressante de ces alcalamides est l'*acétanilide* que l'on prépare en chauffant 1 ou 2 jours à l'ébullition de l'aniline avec un excès d'acide acétique cristallisable, puis rectifiant, et purifiant l'acétanilide par cristallisation dans la benzine (Gehrardt).

Elle cristallise en tables rhombiques fusibles à 112°, bouillant sans décomposition à 295°. Elle se dissout dans 180 parties d'eau froide, et facilement dans l'alcool et l'éther.

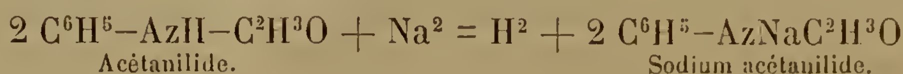
L'acide sulfurique, l'acide acétique, la potasse, la dédoublent à chaud en acide acétique et aniline.



$$C^6H^5AzH-C^2H^3O + H^2O + HCl = C^2H^4O^2 + C^6H^5-AzH^2$$

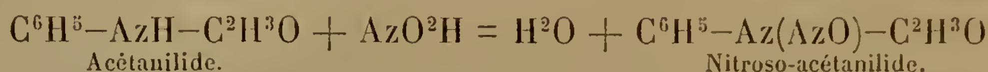
Acétanilide. Acide acétique. Aniline.

C'est une amine secondaire, et l'atome d'hydrogène du groupe AzH peut y être remplacé par du sodium, par un groupe AzO, etc.



$$2\ C^6H^5-AzH-C^2H^3O + Na^2 = H^2 + 2\ C^6H^5-AzNaC^2H^3O$$

Acétanilide. Sodium acétanilide.



$$C^6H^5-AzH-C^2H^3O + AzO^2H = H^2O + C^6H^5-Az(AzO)-C^2H^3O$$

Acétanilide. Nitroso-acétanilide.

La *sodium-acétanilide* s'obtient en additionnant de sodium une solution d'acétanilide dans le xylène bouillant. C'est une poudre cristalline, qui absorbe à froid l'acide carbonique de l'air.

La *nitroso-acétanilide* préparée en faisant passer un courant de gaz nitreux dans une solution acétique d'acétanilide fond à 41°; elle est amorphe, et se convertit de nouveau en acétanilide par l'action de la poudre de zinc sur sa solution alcoolique.

Le chlore, le brome, l'acide azotique donnent avec l'acétanilide des produits de substitution où l'élément introduit occupe la situation para, avec formation d'une petite quantité de produits ortho. Si l'on prolonge l'action du réactif, on obtient un dérivé disubstitué où l'élément substituant occupe les positions (2-4) avec une petite quantité du dérivé (3-4). Ces composés, par saponification régénèrent facilement les dérivés de substitution de l'aniline.

La *p. monochloracétanilide* $C^6H^4{<}{}^{AzHC^2H^3O\ (1)}_{Cl\ (4)}$ se dépose de sa solution acétique en longs prismes fusibles à 172°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

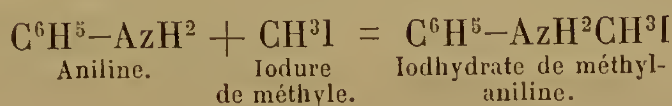
L'*acétanilide dichlorée* $C^6H^3{<}{}^{AzHC^2H^3O\ (1)}_{Cl^2\ (2.\ 4)}$ cristallise en rhomboèdres brillants, fusibles à 143°, peu solubles dans l'alcool.

L'action de l'acide azotique sur l'acétanilide donne un mélange du dérivé ortho et du dérivé para. Lorsque l'on étend d'eau le liquide, le dérivé para se précipite, et le dérivé ortho reste dans la solution d'où on peut l'extraire en l'agitant avec le chloroforme. L'*acétanilide orthonitrée* cristallise en aiguilles fusibles à 92°, solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme. L'*acétanilide paranitrée* est peu soluble dans l'eau et forme des aiguilles fusibles à

207°. L'*acétanilide dinitrée* $C^6H^3<\begin{matrix}AzHC^2H^3O & (1) \\ (AzO^2)^2 & (2.4)\end{matrix}$ s'obtient facilement en traitant l'acétanilide par un mélange d'acides sulfurique et nitrique. Elle cristallise en prismes fusibles à 120°.

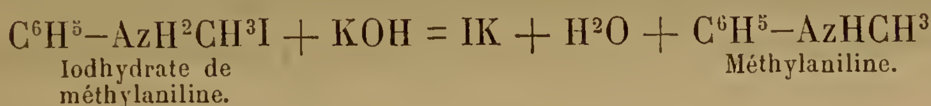
MÉTHYLANILINES.

791. — L'aniline s'unit avec les iodures alcooliques en donnant les iodhydrates de bases secondaires où un atome d'hydrogène du groupe AzH^2 est remplacé par un radical alcoolique.



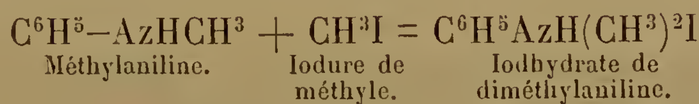
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} = \underset{\text{Iodhydrate de méthylaniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2CH^3I}$$

Ces iodhydrates peuvent être décomposés par la potasse en mettant en liberté la base secondaire qui leur correspond.

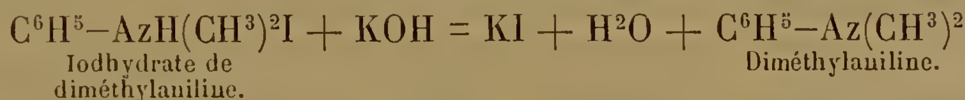


$$\underset{\text{Iodhydrate de méthylaniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2CH^3I} + KOH = IK + H^2O + \underset{\text{Méthylaniline.}}{C^6H^5{-}AzHCH^3}$$

La même substitution peut être effectuée sur le second atome d'hydrogène du groupe AzH^2 en donnant ainsi naissance à une base tertiaire (Hofmann).



$$\underset{\text{Méthylaniline.}}{C^6H^5{-}AzHCH^3} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} = \underset{\text{Iodhydrate de diméthylaniline.}}{C^6H^5AzH(CH^3)^2I}$$



$$\underset{\text{Iodhydrate de diméthylaniline.}}{C^6H^5{-}AzH(CH^3)^2I} + KOH = KI + H^2O + \underset{\text{Diméthylaniline.}}{C^6H^5{-}Az(CH^3)^2}$$

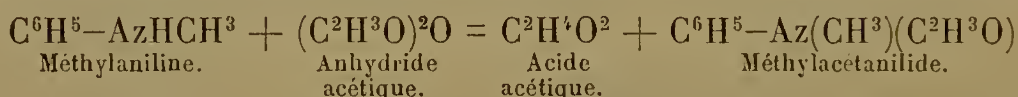
Ces bases ont pris aujourd'hui, pour la préparation des matières colorantes, une très grande importance. Or l'iodure de méthyle a une trop grande valeur pour être employé industriellement ; il a d'abord été remplacé par l'azotate de méthyle dont l'emploi a été abandonné à la suite d'une explosion formidable. Depuis que le chlorure de méthyle est à bas prix, on prépare les méthylanilines en introduisant, dans des autoclaves munis d'un agitateur, de l'aniline et un lait de chaux, chauffant à 100° et faisant arriver un courant de chlorure de méthyle. Suivant les proportions que l'on emploie, on obtient principalement de la mono ou de la diméthylaniline.

Mais le procédé le plus employé encore aujourd'hui pour la préparation de ces bases consiste à chauffer du chlorhydrate d'aniline avec de l'alcool méthylique et un peu d'acide chlorhy-

drique. Pour obtenir le dérivé monométhylé, on introduit dans un autoclave en fonte émaillée, d'une capacité de 300 litres, 100 kilogrammes d'aniline, 120 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré et 38 kilogrammes d'alcool méthylique pur. On chauffe à 190-200°; la pression atteint alors 14 à 15 atmosphères. L'opération terminée, on ajoute un lait de chaux et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Les bases qui distillent sont décantées et saturées par l'acide chlorhydrique. Il se sépare du chlorhydrate d'aniline solide, tandis que le chlorhydrate de méthylaniline liquide peut être facilement décanté.

Pour la préparation de la diméthylaniline, on emploie 8 parties de chlorhydrate d'aniline, 6 parties d'aniline et 9 parties d'alcool méthylique, puis on chauffe à 320-350° pendant 10 heures dans des autoclaves suffisamment épais pour résister à la pression de 25 atmosphères qui se développe pendant l'opération. Le contenu de l'autoclave est traité après refroidissement comme nous l'avons indiqué pour la monométhylaniline.

Les méthylanilines du commerce sont toujours des mélanges des bases mono et diméthylées. On ne peut les séparer par fractionnement, car elles ont sensiblement le même point d'ébullition ; mais si l'on les traite par l'anhydride acétique, la diméthylaniline, base tertiaire, n'est pas attaquée et peut facilement être séparée de l'anilide que fournit la monométhylaniline.



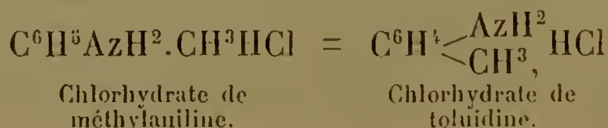
$$C^6H^5{-}AzHCH^3 + (C^2H^3O)^2O = C^2H^4O^2 + C^6H^5{-}Az(CH^3)(C^2H^3O)$$

Méthylaniline. — Anhydride acétique. — Acide acétique. — Méthylacétanilide.

La méthylacétanilide, traitée par la potasse ou la soude, régénère la méthylaniline pure. Ce même procédé permet de doser les quantités de ces deux bases existant dans une méthylaniline commerciale.

La monométhylaniline est un liquide incolore, s'altérant beaucoup moins vite à l'air que l'aniline, bouillant à 192°. Sa densité à 15° est 0,976. Elle est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Le chlorure de chaux ne la colore pas, ce qui la distingue de l'aniline.

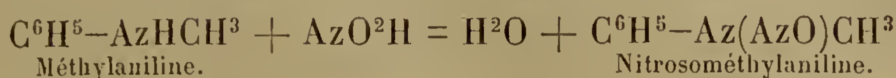
Lorsque l'on chauffe à 300° le chlorhydrate de méthylaniline, il se convertit en chlorhydrate de toluidine (Hofmann).



$$C^6H^5AzH^2.CH^3HCl = C^6H^4\!<^{AzH^2}_{CH^3},HCl$$

Chlorhydrate de méthylaniline. — Chlorhydrate de toluidine.

L'acide nitreux précipite dans la solution des sels de monométhylaniline une huile jaune qui est la *nitrosométhylaniline*.

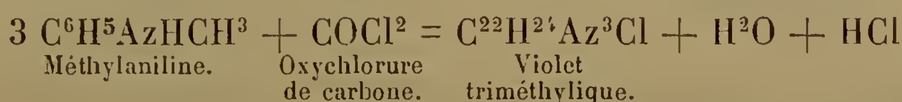


$$C^6H^5{-}AzHCH^3 + AzO^2H = H^2O + C^6H^5{-}Az(AzO)CH^3$$

Méthylaniline. — Nitrosométhylaniline.

Celle-ci ne peut être distillée sans décomposition, mais passe avec la vapeur d'eau.

Les oxydants, même faibles, tels que le chlorure de cuivre, convertissent la monométhylaniline en violet, surtout lorsqu'elle contient un peu de méthyltoluidine. L'oxychlorure de carbone agit de même.



$$3\,C^6H^5AzHCH^3 + COCl^2 = C^{22}H^{24}Az^3Cl + H^2O + HCl$$

Méthylaniline. — Oxychlorure de carbone. — Violet triméthylique.

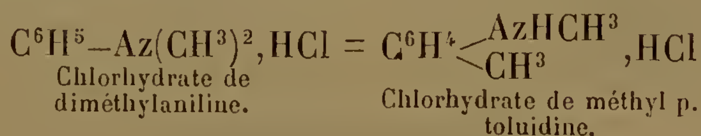
Ces deux réactions sont continuellement employées à la préparation de belles matières colorantes.

Le *chlorhydrate* ne cristallise pas ; le chlorure de platine précipite dans sa solution un liquide huileux qui se prend en houppes jaune pâle, très altérables, et qui constitue le chloroplatinate $(C^6H^5AzHCH^3HCl)^2PtCl^4$.

DIMÉTHYLANILINE.

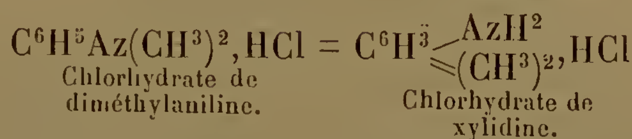
792. — Nous avons indiqué plus haut la préparation de ce corps important. C'est un liquide incolore, bouillant à 192°, se solidifiant à 0°. Sa densité est 0,9553 ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et la benzine.

Lorsque l'on chauffe son chlorhydrate vers 300°, il subit une transposition moléculaire et donne du chlorhydrate de méthyl p. toluidine, puis du chlorhydrate de xylidine.



$$C^6H^5{-}Az(CH^3)^2,HCl = C^6H^4{<}\begin{matrix}AzHCH^3\\CH^3\end{matrix},HCl$$

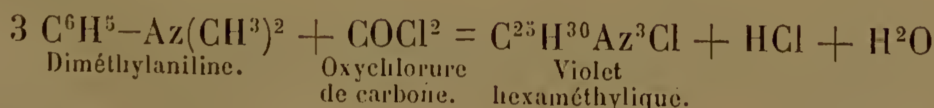
Chlorhydrate de diméthylaniline. — Chlorhydrate de méthyl p. toluidine.



$$C^6H^5Az(CH^3)^2,HCl = C^6H^3{<}\begin{matrix}AzH^2\\(CH^3)^2\end{matrix},HCl$$

Chlorhydrate de diméthylaniline. — Chlorhydrate de xylidine.

Les oxydants ou le chlorure de carbonyle la convertissent en violet hexaméthylique.



$$3\,C^6H^5{-}Az(CH^3)^2 + COCl^2 = C^{25}H^{30}Az^3Cl + HCl + H^2O$$

Diméthylaniline. — Oxychlorure de carbone. — Violet hexaméthylique.

Chauffée à 180° dans un courant de gaz chlorhydrique, elle se dédouble en chlorure de méthyle et chlorhydrate d'aniline. A une

température plus basse, il se produit du chlorure de méthyle et du chlorhydrate de méthylaniline (Ch. Lauth).

$$\underset{\text{Diméthylaniline.}}{C^6H^5Az(CH^3)^2} + 3\ HCl = \underset{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2,HCl} + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{2\ CH^3Cl}$$

Le *chlorhydrate* de diméthylaniline est incristallisable; le *chloroplatinate* cristallise en tables quadrangulaires, solubles dans l'eau.

L'acide nitreux réagit encore sur la diméthylaniline; mais la substitution a lieu dans le noyau aromatique.

$$\underset{\text{Diméthylaniline.}}{C^6H^5{-}Az(CH^3)^2} + AzO^2H = H^2O + \underset{\text{Nitrosodiméthylaniline.}}{C^6H^4{<}^{Az(CH^3)^2}_{AzO}}$$

On prépare ce corps, qui sert à obtenir le bleu méthylène, de la façon suivante :

On dissout 200 grammes de diméthylaniline dans 500 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 1000 grammes d'eau, puis on ajoute en refroidissant la quantité théorique de nitrite de sodium. Il se produit un précipité que l'on recueille, que l'on lave avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis que l'on décompose par le carbonate de sodium.

La solution, agitée avec l'éther, lui cède la nitrosodiméthylaniline.

Elle cristallise en lamelles fusibles à 85°; elle se décompose par la distillation, mais passe un peu avec la vapeur d'eau. Chauffée avec la potasse, elle se dédouble en nitrosophénol et diméthylaniline, ce qui constitue un procédé de préparation de cette dernière base pure.

$$\underset{\text{Nitroso-diméthylaniline.}}{C^6H^4{<}^{Az(CH^3)^2}_{AzO}} + KOH = \underset{\text{Nitrosophénol potassé.}}{C^6H^4{<}^{OK}_{AzO}} + \underset{\text{Diméthylamine.}}{AzH(CH^3)^2}$$

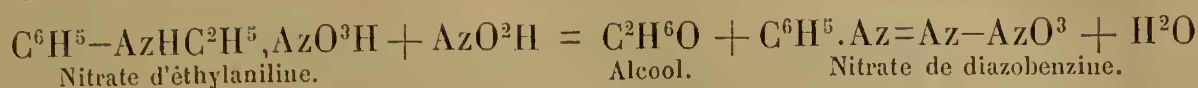
ÉTHYLANILINES.

793. — Les éthylanilines se préparent comme les dérivés méthylés correspondants, et ont des propriétés analogues.

La *monoéthylaniline* $C^6H^5AzH.C^2H^5$ est un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 204°. Sa densité à 18° est 0,954. Elle est peu soluble dans l'alcool. L'action de l'acide azoteux sur cette base est intéressante. En solution acide, on obtient principalement du nitrite d'éthyle, du phénol ou ses dérivés nitrés, et de l'azote :

$$\underset{\text{Éthylaniline.}}{C^6H^5{-}AzHC^2H^5} + 2\ AzO^2H = \underset{\text{Nitrite d'éthyle.}}{AzO^2C^2H^5} + Az^2 + H^2O + \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^6O}$$

tandis qu'en solution alcoolique elle donne du nitrate de diazo-benzine.



$$C^6H^5{-}AzHC^2H^5,AzO^3H + AzO^2H = C^2H^6O + C^6H^5.Az{=}Az{-}AzO^3 + H^2O$$

Nitrate d'éthylaniline. Alcool. Nitrate de diazobenzine.

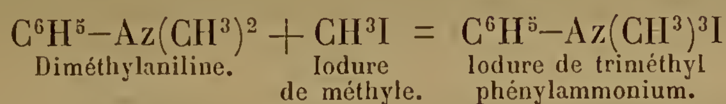
Son *chlorhydrate* cristallise en une masse radiée déliquescente ; le *bromhydrate*, en grandes tables très solubles.

La *diéthylaniline* $C^6H^5Az(C^2H^5)^2$ bout à 213°, et ne s'altère pas à l'air. Sa densité à 18° est 0,939. Elle donne un dérivé nitrosé, en grands prismes fusibles à 84°, très peu soluble dans l'eau.

Son *bromhydrate* cristallise en tables quadrangulaires, très solubles dans l'eau et l'alcool.

AMMONIUMS PHÉNYLIQUES.

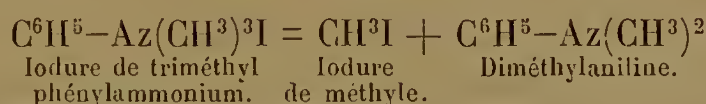
794. — La diméthylaniline s'unit à froid avec l'iodure de méthyle.



$$C^6H^5{-}Az(CH^3)^2 + CH^3I = C^6H^5{-}Az(CH^3)^3I$$

Diméthylaniline. Iodure de méthyle. Iodure de triméthyl phénylammonium.

Le produit de la réaction est dissous dans l'eau et additionné de soude caustique ; il se produit un précipité volumineux que l'on fait cristalliser dans l'alcool. Cet iodure cristallise en lamelles solubles dans 50 parties d'alcool. La distillation sèche le décompose en diméthylaniline et iodure de méthyle.



$$C^6H^5{-}Az(CH^3)^3I = CH^3I + C^6H^5{-}Az(CH^3)^2$$

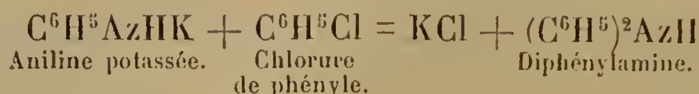
Iodure de triméthyl phénylammonium. Iodure de méthyle. Diméthylaniline.

Traité par l'oxyde d'argent humide, il se convertit en *hydrate* $C^6H^5Az(CH^3)^3OH$ qui forme des cristaux déliquescents, d'une odeur forte et désagréable, se combinant directement à l'acide carbonique, et déplaçant à froid l'ammoniaque de ses sels. La combinaison de la diéthylaniline et de l'iodure d'éthyle fournit de même l'iodure de triéthylphénylammonium ; mais cette combinaison est moins facile ; il faut chauffer à 100° pendant 12 heures ; cet iodure donne de même naissance à un hydrate comparable aux dérivés méthyliques correspondants.

DIPHÉNYLAMINE $(C^6H^5)^2AzH$.

795. — Nous avons vu que le chlorure ou le bromure de phényle ne réagissent pas sur l'aniline comme les chlorures ou bro-

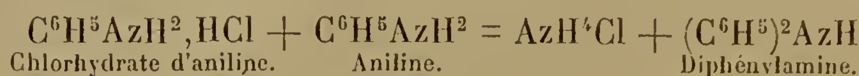
mures alcooliques. En revanche, ils se convertissent en *diphénylamine* quand on les traite par l'aniline potassée :



$$C^6H^5AzHK + C^6H^5Cl = KCl + (C^6H^5)^2AzH$$

Aniline potassée. Chlorure de phényle. Diphénylamine.

Ce même corps se produit lorsque l'on chauffe l'aniline avec le chlorhydrate d'aniline (Girard, de Laire et Chapoteaut).



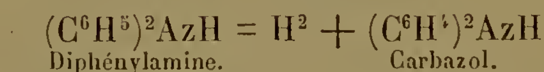
$$C^6H^5AzH^2,HCl + C^6H^5AzH^2 = AzH^4Cl + (C^6H^5)^2AzH$$

Chlorhydrate d'aniline. Aniline. Diphénylamine.

Il se forme également dans la distillation sèche de la rosaniline.

On prépare en grand la diphénylamine en chauffant à 250° sous la pression de 3 atmosphères un mélange de 7 parties de chlorhydrate d'aniline et de 5 parties d'aniline. L'opération dure environ 24 heures. Il faut de temps en temps ouvrir le robinet de l'autoclave pour permettre à l'ammoniaque de se dégager; celle-ci peut en effet, par une réaction inverse, décomposer la diphénylamine en régénérant l'aniline. Le produit brut de la réaction est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, et la solution décantée est projetée dans 10 fois son volume d'eau froide. Le chlorhydrate de diphénylamine est décomposé, et la base se précipite, tandis que le chlorhydrate d'aniline et le chlorure d'ammonium restent dissous. On lave le précipité à l'eau, puis à la soude faible et on le distille. Le rendement en diphénylamine peut atteindre 70 à 75 p. 100 de la théorie.

La diphénylamine forme des cristaux blancs, sentant la rose, fusibles à 45°, bouillant à 310°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle se dissout dans les acides concentrés en formant des sels peu stables, que l'eau froide dédouble déjà en acide et diphénylamine. Chauffée au rouge, elle se dédouble en hydrogène et carbazol



$$(C^6H^5)^2AzH = H^2 + (C^6H^4)^2AzH$$

Diphénylamine. Carbazol.

Traitée par les oxydants, elle fournit des matières colorantes bleues ou violettes dont plusieurs sont utilisées dans l'industrie.

On peut reconnaître la diphénylamine de la façon suivante : on humecte la substance où on veut la rechercher d'une goutte d'acide chlorhydrique, puis d'une goutte d'acide nitrique qui développe une belle coloration bleue.

On emploie également pour la fabrication des matières colo-

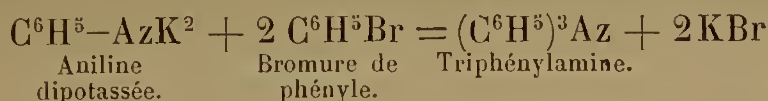
rantes la méthyl et l'éthyldiphénylamine que l'on prépare comme les dérivés méthylés de l'aniline en remplaçant cette dernière par la diphénylamine.

La *méthyldiphénylamine* est un liquide huileux bouillant vers 290°. Traitée par l'acide chlorhydrique puis par l'acide nitrique, elle donne une coloration violette.

TRIPHÉNYLAMINE $(C^6H^5)^3Az$.

796. — Ce composé représente de l'ammoniaque dont les trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles. Mais ces derniers groupes ont des propriétés acides, aussi la triphénylamine n'est-elle plus une base ; elle ne s'unit plus avec les acides pour former des sels.

On l'obtient en faisant réagir le bromure de phényle sur l'aniline dipotassée.



$$C^6H^5{-}AzK^2 + 2\,C^6H^5Br = (C^6H^5)^3Az + 2KBr$$

Aniline dipotassée. — Bromure de phényle. — Triphénylamine.

On distille le produit de la réaction, et les portions supérieures sont purifiées par cristallisations dans l'alcool. Elle cristallise en tables fusibles à 127°, distillant à une température plus élevée.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ANILINE.

797. — L'aniline donne des produits de substitution avec le chlore, le brome, l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Toutefois, comme il se forme dans ces réactions une grande quantité de produits secondaires, il est préférable de faire agir les réactifs sur l'acétanilide, et de saponifier ensuite les acétanilides substituées ainsi obtenues. Dans ce dernier cas, il se forme principalement le dérivé para, accompagné d'un peu du dérivé ortho.

On obtient encore les dérivés de substitution de l'aniline en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique les dérivés de substitution de la nitrobenzine. Ce sont les dérivés méta qui prennent alors naissance.

Ces composés sont encore des bases, mais plus faibles que l'aniline. Lorsque la substitution porte sur plus de deux atomes d'hydrogène du noyau benzénique, le corps n'est plus une base, il prend même des propriétés acides comparables à celles des imides.

ANILINES CHLORÉES.

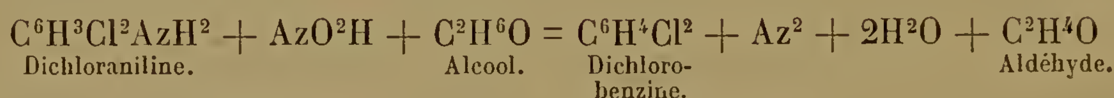
798. — L'*orthochloraniline* $C^6H^4\langle{}^{AzH^2}_{Cl}$ s'obtient par réduction de l'o. chloronitrobenzine (produite par l'action de l'acide nitrique sur la benzine monochlorée).

Elle est liquide et ne se solidifie pas à — 14°. Elle bout à 207°.

La *métachloraniline* se prépare en réduisant la m. chloronitrobenzine (produit principal de l'action du chlore sur la nitrobenzine). C'est un liquide incolore, bouillant à 230°.

La *p. chloraniline* s'obtient par l'action directe du chlore sur l'aniline (ou sur l'acétanilide). On peut encore l'obtenir par réduction de la p. chloronitrobenzine qui s'obtient en même temps que le dérivé ortho dans l'action de l'acide nitrique sur le chlorure de phényle. Elle cristallise en prismes rhombiques fusibles à 69°, bouillant à 230°.

Les 6 dichloranilines possibles sont connues; celle que l'on obtient par chloruration directe de l'aniline a pour constitution $C^6H^3\langle{}^{AzH^2\ (1)}_{Cl^2\ (2.\,4)}$. Traitée par l'acide nitreux et l'alcool, elle se transforme en m. dichlorobenzine.



$$\underset{\text{Dichloraniline.}}{C^6H^3Cl^2AzH^2} + AzO^2H + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Dichlorobenzine.}}{C^6H^4Cl^2} + Az^2 + 2H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

On trouve également dans les produits de l'action du chlore sur l'aniline (ou l'acétanilide) la *trichloraniline* $C^6H^2\langle{}^{AzH^2\ (1)}_{Cl^3\ (2,\,4,\,6)}$. Elle cristallise en longues aiguilles fusibles à 77°, 5 bouillant à 262°. Réduite par l'acide nitreux et l'alcool, elle donne la benzine trichlorée symétrique.

On connaît les composés bromés correspondant aux dérivés chlorés que nous venons de décrire; ils n'offrent pas assez d'intérêt pour que nous nous y arrêtions.

NITRANILINES.

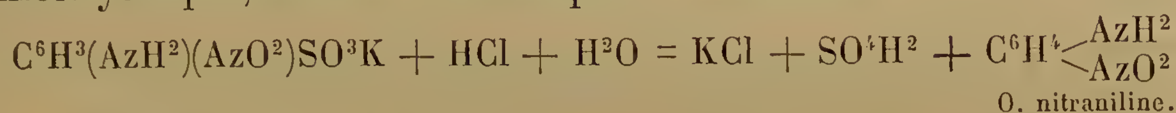
799. — L'*orthonitraniline* $C^6H^4\langle{}^{AzH^2\ (1)}_{AzO^2\ (2)}$ s'obtient en dissolvant à froid l'acétanilide dans l'acide nitrique fumant, précipitant par l'eau et distillant avec la soude caustique. Le dérivé ortho distille seul. On obtient plus facilement l'o. nitraniline en dissolvant

1 partie d'acétanilide dans 4 parties d'acide sulfurique refroidi à 0°. On chauffe quelques heures au bain-marie, on ajoute 1 partie d'acide sulfurique ordinaire, et on laisse refroidir, puis on ajoute la quantité calculée d'acide azotique. On verse dans l'eau, on fait bouillir pour chasser l'acide acétique, et on sature par le carbonate de potassium. La solution filtrée laisse déposer, quand on y ajoute un excès de potasse caustique, un sel de potassium ayant pour formule :



$$C^6H^3(AzH^2)_{(1)}\,(AzO^2)_{(2)}\,(SO^3K)_{(4)}$$

qui se scinde quand on le chauffe, à 170° avec 10 parties d'acide chlorhydrique, en acide sulfurique et nitraniline :



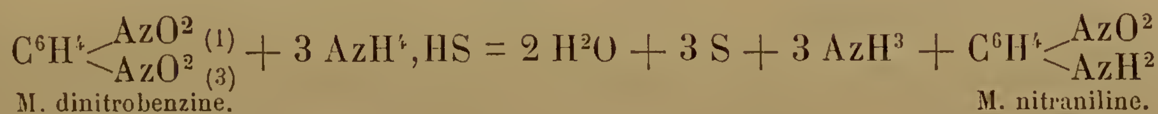
$$C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)SO^3K + HCl + H^2O = KCl + SO^4H^2 + C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ AzO^2 \end{cases}$$

O. nitraniline.

Le rendement est presque théorique (Nietzki et Benckiser).

Il cristallise en aiguilles orangées fusibles à 71°,5. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, et surtout dans l'alcool; il est insoluble dans la benzine et le pétrole.

La *métanitraniline* se prépare en réduisant la m. dinitrobenzine par le sulfhydrate d'ammoniaque qui ne porte son action que sur l'un des groupes AzO^2.



$$C^6H^4 \begin{cases} AzO^2\ (1) \\ AzO^2\ (3) \end{cases} + 3\ AzH^4,HS = 2\ H^2O + 3\ S + 3\ AzH^3 + C^6H^4 \begin{cases} AzO^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

M. dinitrobenzine. M. nitraniline.

On dissout 10 p. de dinitrobenzine ordinaire dans 30 parties d'alcool, et on y dirige alternativement un courant de gaz sulfhydrique et d'ammoniaque en maintenant une température de 40°. La réduction est terminée quand une prise d'essai, additionnée d'acide chlorhydrique concentré, et filtrée, ne précipite plus par l'eau. On précipite alors la solution ammoniacale par l'eau, et on purifie la m. nitraniline par cristallisations dans l'alcool.

Elle cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 114°, bouillant à 285°. Comme on peut facilement se la procurer en grande quantité et qu'elle se prête aux doubles réactions comme toutes les amines, elle sert de point de départ pour obtenir un grand nombre de dérivés métabisubstitués de la benzine.

La *p. nitraniline* s'obtient en même temps que l'ortho dans la préparation que nous avons indiquée pour cette dernière; seulement elle n'est pas entraînée par la vapeur d'eau et cristallise par refroidissement dans la cornue où s'est faite la distillation. Elle

forme de longues aiguilles clinorhombiques fusibles à 147°,5, presque insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool.

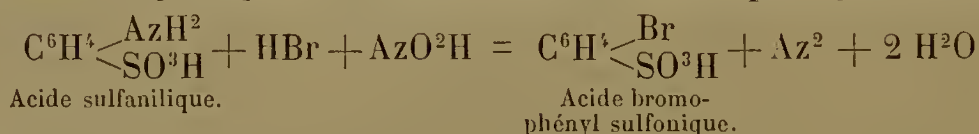
ACIDE SULFANILIQUE $C^6H^4 < {AzH^2 \atop SO^3H}$.

800. — Ce composé important a été découvert en 1845 par Gerhardt qui le considérait comme une anilide. On sait aujourd'hui que c'est un dérivé bisubstitué de la benzine, et le nom d'acide amidobenzine-sulfonique lui conviendrait mieux. On le prépare en dissolvant l'aniline (1 p.) dans l'acide sulfurique fumant (2 p.) et chauffant le liquide jusqu'à ce qu'il dégage abondamment de l'acide sulfureux. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau; il se produit un précipité que l'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante avec addition de noir animal.

On l'obtient plus aisément en chauffant à 200° le sulfate acide d'aniline ; le produit de la réaction est purifié comme dans la préparation précédente.

L'acide sulfanilique $C^6H^4(AzH^2)(SO^3H),H^2O$ cristallise en lames rhombiques brillantes, solubles dans 100 parties d'eau froide, assez solubles à l'ébullition. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, même à chaud.

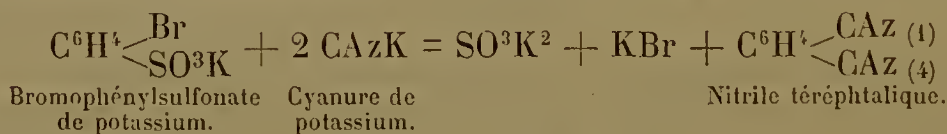
L'acide sulfanilique est très stable; il n'est attaqué ni par ébullition avec les alcalis, ni par l'acide nitrique froid. Il appartient à la para série; en effet, quand on le traite par l'acide nitreux et l'acide bromhydrique, il donne un acide bromophényl sulfonique :



$$C^6H^4 < {AzH^2 \atop SO^3H} + HBr + AzO^2H = C^6H^4 < {Br \atop SO^3H} + Az^2 + 2\,H^2O$$

Acide sulfanilique. — Acide bromophényl sulfonique.

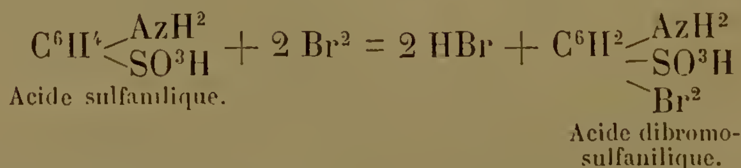
que le cyanure de potassium convertit en nitrile téréphtalique.



$$C^6H^4 < {Br \atop SO^3K} + 2\,CAzK = SO^3K^2 + KBr + C^6H^4 < {CAz\ (1) \atop CAz\ (4)}$$

Bromophénylsulfonate de potassium. — Cyanure de potassium. — Nitrile téréphtalique.

Le brome le transforme d'abord en acide dibromosulfanilique :



$$C^6H^4 < {AzH^2 \atop SO^3H} + 2\,Br^2 = 2\,HBr + C^6H^2 \begin{matrix} AzH^2 \\ SO^3H \\ Br^2 \end{matrix}$$

Acide sulfanilique. — Acide dibromosulfanilique.

puis il déplace le groupe SO^3H en donnant l'aniline tribromée



$$C^6H^4 < {AzH^2 \atop SO^3H} + 3\,Br^2 = 2\,HBr + AzH^4Br + C^6H^2 < {AzH^2 \atop Br^3}$$

Acide sulfanilique. — Aniline tribromée.

On peut reconnaître une solution d'acide sulfanilique aux deux réactions suivantes : l'acide chromique la colore en rouge brun ; l'eau de chlore, en cramoisi virant bientôt au rouge brun.

L'acide sulfanilique est un acide énergique, déplaçant les carbonates et formant des sels cristallisables.

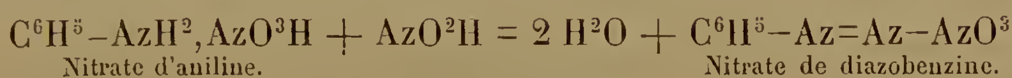
Le *sulfanilate d'ammonium* s'obtient par dissolution de l'acide dans un excès d'ammoniaque. Il cristallise de la solution en belles tables rectangulaires très solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium* $C^6H^4(AzH^2)SO^3Na, H^2O$ cristallise par évaporation de ses solutions aqueuses en tables octogones solubles dans l'alcool bouillant.

DÉRIVÉS DIAZOÏQUES DE L'ANILINE.

801. — Il faut rattacher à l'aniline les sels de diazobenzine qui prennent naissance dans l'action de l'acide nitreux sur l'aniline et qui peuvent inversement régénérer l'aniline par hydrogénation.

Le point de départ de tous ces composés est le nitrate de diazobenzine que l'on prépare par l'action de l'acide nitreux sur le nitrate d'aniline (P. Griess).

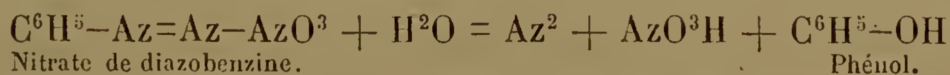


$$\underset{\text{Nitrate d'aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2,AzO^3H} + AzO^2H = 2\,H^2O + \underset{\text{Nitrate de diazobenzine.}}{C^6H^5{-}Az{=}Az{-}AzO^3}$$

On fait passer un courant d'acide azoteux dans une bouillie aqueuse de nitrate d'aniline maintenue dans la glace. Le tout se prend en une masse d'aiguilles blanches que l'on lave à l'alcool puis à l'éther.

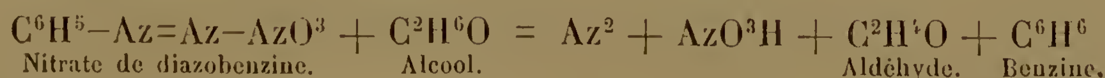
Ce nitrate se conserve sans altération à l'air sec; lorsqu'il est humide, il se convertit en une matière brune. Il détone avec une violence extrême par le choc ou lorsque l'on le chauffe.

L'eau bouillante le détruit, il se forme du phénol tandis qu'il se dégage de l'azote.



$$\underset{\text{Nitrate de diazobenzine.}}{C^6H^5{-}Az{=}Az{-}AzO^3} + H^2O = Az^2 + AzO^3H + \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5{-}OH}$$

L'ébullition avec l'alcool le dédouble de même; mais une partie est réduite à l'état de benzine, tandis que l'alcool passe à l'état d'aldéhyde.



$$\underset{\text{Nitrate de diazobenzine.}}{C^6H^5{-}Az{=}Az{-}AzO^3} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = Az^2 + AzO^3H + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Ces deux réactions permettent donc de revenir de l'aniline à la benzine et au phénol.

CHLORURE DE DIAZOBENZINE $C^6H^5—Az^2—Cl$.

802. — Le *chlorure de diazobenzine* se forme de même par l'action de l'acide nitreux sur le chlorhydrate d'aniline. Il est soluble dans l'eau et se décompose quand on concentre sa solution. Le chlorure de platine en précipite un chloroplatinate, en beaux prismes jaunes peu solubles dans l'eau, à peu près insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *bromure de diazobenzine* se prépare le plus facilement en ajoutant une solution éthérée de brome à une solution éthérée de diazoamidobenzine.



$$2\,C^6H^5{-}Az^2{-}AzH^2 + 3\,Br^2 = 4\,HBr + Az^2 + C^6H^5{-}Az^2{-}Br$$

Diazoamidobenzine. Bromure de diazobenzine.

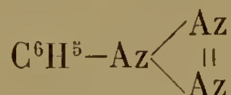
Il cristallise en tables nacrées très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Il peut fixer du brome en donnant un perbromure :



$$C^6H^5{-}AzBr{-}AzBr^2$$

qui cristallise en tables jaunes instables, que l'ammoniaque aqueuse convertit en *diazobenzinimide*.



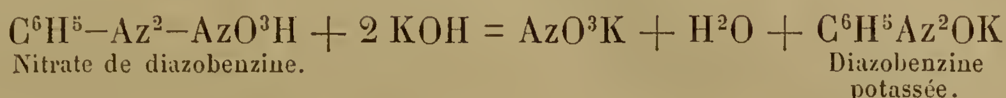
Le *sulfate de diazobenzine* $C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}SO^4H$ peut être obtenu par l'action de l'acide azoteux sur le sulfate d'aniline, mais on l'obtient plus facilement pur en additionnant d'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau une solution aqueuse concentrée d'azotate de diazobenzine. On ajoute alors 3 volumes d'alcool, puis de l'éther. Il se sépare une huile qui, lavée à l'alcool et à l'éther, laisse déposer des cristaux de sulfate.

Celui-ci forme de petits prismes très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il est plus stable que l'azotate et peut être conservé s'il est bien sec. Toutefois il détone par le choc ou par une température de 100°.

HYDRATE DE DIAZOBENZINE.

803. — Lorsque l'on ajoute peu à peu à une solution saturée et froide de nitrate de diazobenzine un excès d'une solution con-

centrée de potasse, il se sépare une huile jaune qui se convertit sous l'exsiccateur en une bouillie cristalline. On l'essore, on la redissout dans l'alcool et on la précipite par l'éther. C'est une combinaison potassique de la diazobenzine, formée d'après l'équation :



$$C^6H^5{-}Az^2{-}AzO^3H + 2\,KOH = AzO^3K + H^2O + C^6H^5Az^2OK$$

Nitrate de diazobenzine. — Diazobenzine potassée.

elle cristallise en lamelles nacrées, alcalines, attirant l'acide carbonique de l'air et se décomposant bientôt en un corps brun. La solution de ce corps précipite par l'acide acétique une huile jaune, épaisse, vraisemblablement l'*hydrate* de *diazobenzine :*



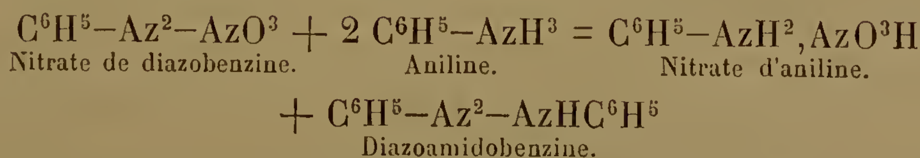
$$C^6H^5{-}Az^2{-}OH$$

qui se dissout dans la potasse en régénérant la combinaison précédente, et dans les acides en donnant les sels de diazobenzine. Ce corps est très instable et se décompose presque au moment de sa formation en dégageant de l'azote.

L'hydrogène de cet oxhydrile peut être remplacé par des métaux; on obtient ces composés en traitant la solution de la diazobenzine potassée par les sels métalliques. Avec le nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc $C^6H^5Az^2{-}OAg$, soluble dans l'acide azotique et détonant violemment. Avec les sels mercuriques on obtient un précipité blanc $(C^6H^5{-}Az^2{-}O)^2Hg$, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool.

DIAZOAMIDOBENZINE $C^6H^5{-}Az^2{-}AzHC^6H^5$.

804. — Les sels de diazobenzine réagissent sur l'aniline d'après l'équation :



$$C^6H^5{-}Az^2{-}AzO^3 + 2\,C^6H^5{-}AzH^3 = C^6H^5{-}AzH^2,AzO^3H + C^6H^5{-}Az^2{-}AzHC^6H^5$$

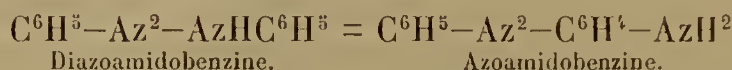
Nitrate de diazobenzine. — Aniline. — Nitrate d'aniline. — Diazoamidobenzine.

Ce même composé se forme par l'action de l'acide azoteux sur une solution alcoolique d'aniline, ou même sur une solution aqueuse du chlorhydrate, en opérant de la façon suivante : on ajoute peu à peu à du chlorhydrate d'aniline parfaitement neutre une solution d'azotite de sodium d'une densité de 1,5 et refroidie à 0°. L'azotite doit être exempt de carbonates et d'alcali libre. La réaction est très violente et le tout se convertit en une bouillie

épaisse, jaune citron. On lave à l'eau, on comprime, et on purifie par cristallisations dans l'alcool éthéré (Martius).

Elle cristallise dans la benzine en grands prismes aplatis, jaune d'or, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther et la benzine. Elle fond à 91° et détone vers 200°.

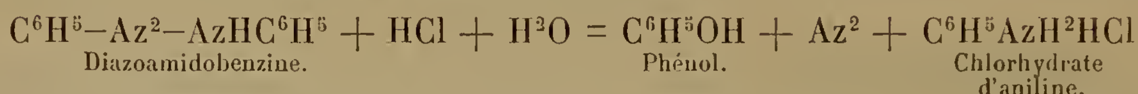
Elle subit une transposition isomérique qui est facilitée par l'état de solution, et surtout par la présence d'un sel d'aniline (Kékulé).



$$C^6H^5{-}Az^2{-}AzHC^6H^5 = C^6H^5{-}Az^2{-}C^6H^4{-}AzH^2$$

Diazoamidobenzine. Azoamidobenzine.

Les acides concentrés la dédoublent en phénol et sel d'aniline, en même temps qu'il se dégage de l'azote.



$$C^6H^5{-}Az^2{-}AzHC^6H^5 + HCl + H^2O = C^6H^5OH + Az^2 + C^6H^5AzH^2HCl$$

Diazoamidobenzine. Phénol. Chlorhydrate d'aniline.

Ce composé n'est pas une base et ne peut s'unir avec les acides; cependant il peut former un chloroplatinate qui cristallise en petits prismes rouges; l'atome d'hydrogène du groupe AzH peut également être remplacé par un atome de métal. Ainsi on connaît un dérivé argentique :

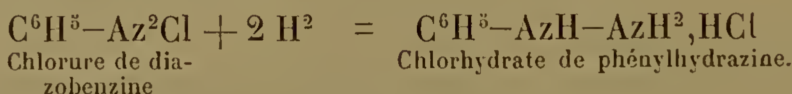


$$C^6H^5{-}Az^2{-}AzAgC^6H^5$$

obtenu par l'action du nitrate d'argent sur une solution alcoolique de diazoamidobenzine.

PHÉNYLHYDRAZINE.

805. — Ce corps important a été découvert par E. Fischer, dans la réduction du chlorure de diazobenzine.



$$C^6H^5{-}Az^2Cl + 2\,H^2 = C^6H^5{-}AzH{-}AzH^2,HCl$$

Chlorure de diazobenzine. Chlorhydrate de phénylhydrazine.

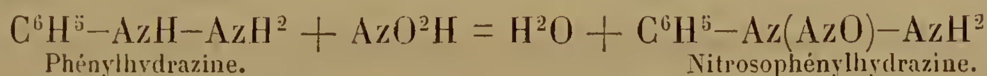
Pour le préparer, on dissout 20 parties d'aniline dans 50 parties d'acide chlorhydrique (d'une densité de 1,19) additionné de 80 parties d'eau. On refroidit à 0° et on ajoute la quantité calculée de nitrite de sodium dissous dans deux fois son poids d'eau et légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique.

La solution étant maintenue dans la glace, on y ajoute en refroidissant une solution saturée de sulfite neutre de sodium (50 parties du sel solide), et l'on attend jusqu'à ce qu'une prise d'essai du liquide ne donne plus de dégagement gazeux lorsque l'on le chauffe. On fait alors dissoudre à une faible chaleur les

cristaux précipités, on sature par l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès d'acide acétique, et on décolore la solution en la chauffant avec de la poudre de zinc. On filtre alors le liquide et on le réduit à un petit volume par évaporation au bain-marie, on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et on l'abandonne dans un endroit frais. Il se précipite du chlorhydrate de phénylhydrazine que l'on décompose par la soude, puis on distille le liquide surnageant.

La phénylhydrazine cristallise en lames allongées fusibles à 23°, distillant sans altération à 241°. Sa densité à 0° est 1,19. Elle est peu soluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle s'unit avec les acides en formant des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau ; elle joue dans ces composés le rôle de base monoacide.

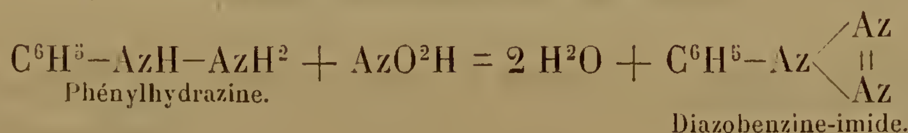
Elle renferme un groupement AzH et un groupement AzH^2, aussi l'acide nitreux donne avec elle deux réactions différentes : il peut se former un dérivé nitrosé, instable :



$$C^6H^5{-}AzH{-}AzH^2 + AzO^2H = H^2O + C^6H^5{-}Az(AzO){-}AzH^2$$

Phénylhydrazine. Nitrosophénylhydrazine.

ou bien il se produit de la diazobenzine-imide :

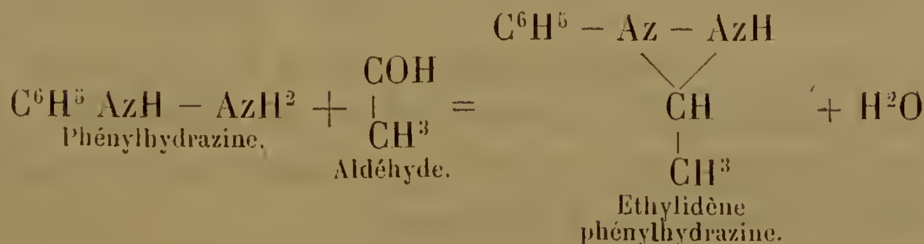


$$C^6H^5{-}AzH{-}AzH^2 + AzO^2H = 2\,H^2O + C^6H^5{-}Az\begin{matrix}\diagup Az\\ \Vert\\ \diagdown Az\end{matrix}$$

Phénylhydrazine. Diazobenzine-imide.

La phénylhydrazine est un corps réducteur; l'oxyde de mercure la convertit en aniline en même temps qu'il se dégage de l'azote et qu'il se forme du mercure. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling.

Elle a la propriété de s'unir avec les aldéhydes et les acétones en formant des *azones*.



$$C^6H^5\,AzH - AzH^2 + \begin{matrix}COH\\ |\\ CH^3\end{matrix} = \begin{matrix}C^6H^5 - Az - AzH\\ \diagdown\ \diagup\\ CH\\ |\\ CH^3\end{matrix} + H^2O$$

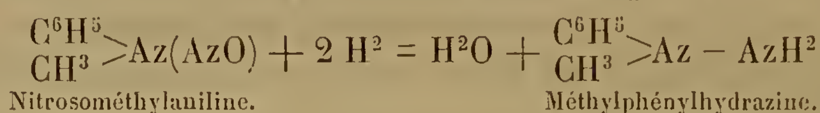
Phénylhydrazine. Aldéhyde. Ethylidène phénylhydrazine.

Le *chlorhydrate de phénylhydrazine* $C^6H^5Az^2H^3,HCl$ cristallise en lamelles incolores, très solubles dans l'eau chaude, presque insolubles dans l'acide chlorhydrique concentré. Le *sulfate* forme des tables très solubles dans l'eau.

MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE $\frac{C^6H^5}{CH^3}>Az - AzH^2$.

806. — Ce corps, qui est une hydrazine secondaire, s'obtient par réduction de la nitrosométhylaniline.

On verse un mélange de 5 parties de nitrosométhylaniline et de 20 parties d'acide acétique cristallisable sur 20 parties de poudre de zinc arrosée de 35 parties d'eau. On agite et on maintient le mélange entre 10 et 20° en ajoutant peu à peu 45 parties de glace, puis on chauffe à l'ébullition et on filtre; la liqueur, additionnée d'un excès de soude, abandonne par agitation avec de l'éther la méthylphénylhydrazine qui reste après évaporation de celui-ci.

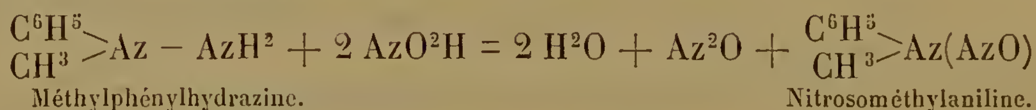


$$\frac{C^6H^5}{CH^3}>Az(AzO) + 2\,H^2 = H^2O + \frac{C^6H^5}{CH^3}>Az - AzH^2$$

Nitrosométhylaniline. Méthylphénylhydrazine.

On la sépare de la méthylaniline qui se produit toujours en même temps, en transformant les deux bases en sulfates et reprenant par l'alcool. Le sulfate de méthylaniline, plus soluble, se dissout.

La méthylphénylhydrazine est un liquide incolore, bouillant à 227°; elle est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool. Traitée par l'acide nitreux, elle régénère la nitrosométhylaniline, tandis qu'il se dégage du protoxyde d'azote.



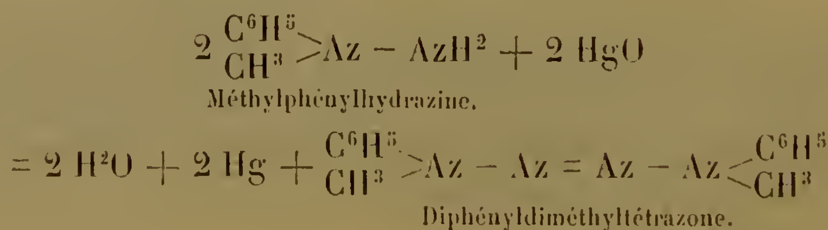
$$\frac{C^6H^5}{CH^3}>Az - AzH^2 + 2\,AzO^2H = 2\,H^2O + Az^2O + \frac{C^6H^5}{CH^3}>Az(AzO)$$

Méthylphénylhydrazine. Nitrosométhylaniline.

Son sulfate cristallise en lames brillantes très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid.

On prépare de même la *diphénylhydrazine* $(C^6H^5)^2Az\text{-}AzH$ en réduisant la nitrosodiphénylamine par le zinc et l'acide acétique. On obtient ainsi un liquide épais, jaunâtre, non distillable sans décomposition, formant des sels bien cristallisés.

Cette dernière base ainsi que la base méthylée sont moins oxydables que la phénylhydrazine; elles ne réduisent plus la liqueur de Fehling qu'à la température de l'ébullition. Traitées en solution aqueuse par l'oxyde de mercure ou le chlorure ferrique, elles fournissent des *tétrazones* :



$$2\,\frac{C^6H^5}{CH^3}>Az - AzH^2 + 2\,HgO$$

Méthylphénylhydrazine.

$$= 2\,H^2O + 2\,Hg + \frac{C^6H^5}{CH^3}>Az - Az = Az - Az<\frac{C^6H^5}{CH^3}$$

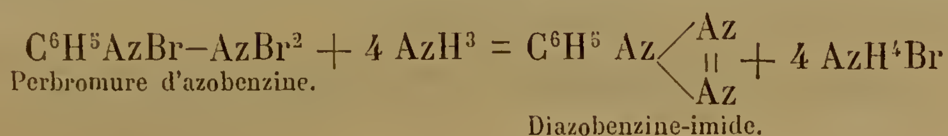
Diphényldiméthyltétrazone.

La *diméthyldiphényltétrazone* cristallise en prismes fusibles à 133°, peu solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans le chloroforme. Les acides le décomposent en azote et sel de diméthylaniline.

La *tétraphényltétrazone* $(C^6H^5)^2Az^2=Az^2(C^6H^5)^2$ forme des cristaux fusibles à 123° en se décomposant. Ils sont peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, facilement solubles dans le sulfure de carbone.

DIAZOBENZINE-IMIDE $C^6H^5Az^3$.

Nous avons déjà signalé la formation de ce corps singulier dans l'action de l'ammoniaque sur le perbromure d'azobenzine.



$$\underset{\text{Perbromure d'azobenzine.}}{C^6H^5AzBr-AzBr^2} + 4\,AzH^3 = \underset{\text{Diazobenzine-imide.}}{C^6H^5\,Az\begin{matrix}\diagup Az\\ \parallel\\ \diagdown Az\end{matrix}} + 4\,AzH^4Br$$

Il se produit également quand on fait réagir l'acide nitreux sur la phénylhydrazine.

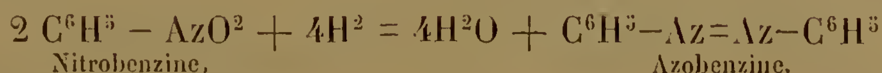
La diazobenzine-imide forme une huile jaunâtre, ne cristallisant pas dans un mélange réfrigérant, distillant sans décomposition dans le vide ou avec la vapeur d'eau, faisant explosion quand on veut la distiller à la pression ordinaire. Elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Le zinc et l'acide sulfurique la dédoublent en aniline et ammoniaque.



$$\underset{\text{Diazobenzine-imide.}}{C^6H^5Az^3} + 4\,H^2 = \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5-AzH^2} + 2\,AzH^3$$

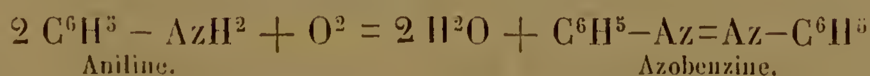
AZOBENZINE $(C^6H^5)^2Az^2$.

807. — L'azobenzine prend naissance dans un grand nombre de réactions : par réduction incomplète de la nitrobenzine (Mitscherlisch) :



$$2\,\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5-AzO^2} + 4H^2 = 4H^2O + \underset{\text{Azobenzine.}}{C^6H^5-Az=Az-C^6H^5}$$

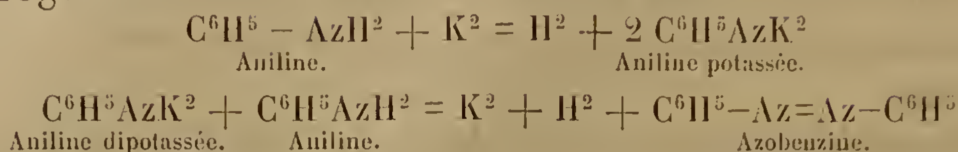
par oxydation de l'aniline ou de ses sels au moyen de permanganate de potassium ou de peroxyde de plomb :



$$2\,\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5-AzH^2} + O^2 = 2\,H^2O + \underset{\text{Azobenzine.}}{C^6H^5-Az=Az-C^6H^5}$$

par l'action du potassium sur l'aniline (Caventou et Ch. Girard). Il se produit d'abord de l'aniline potassée qui réagit sur une

seconde molécule en régénérant le potassium et dégageant de l'hydrogène :



$$C^6H^5-AzH^2 + K^2 = H^2 + 2\,C^6H^5AzK^2$$

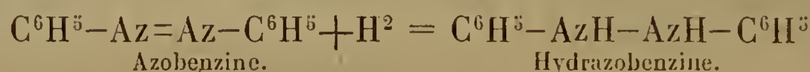
Aniline. Aniline potassée.

$$C^6H^5AzK^2 + C^6H^5AzH^2 = K^2 + H^2 + C^6H^5-Az=Az-C^6H^5$$

Aniline dipotassée. Aniline. Azobenzine.

Pour la préparer, on dissout la nitrobenzine dans son volume d'éther aqueux et on y ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium. Une fois la réaction terminée, on sépare le mercure, on agite l'éther avec de l'acide sulfurique étendu, on décante l'éther et on le distille.

L'azobenzine cristallise en tables rouges, fusibles à 66°,5, bouillant à 293°. C'est un corps neutre, ne se combinant pas aux acides, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'hydrogène naissant le convertit en hydrazobenzine :

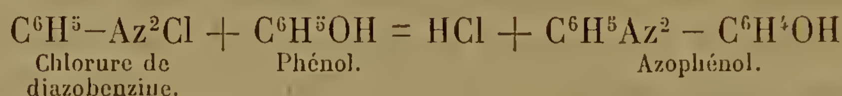


$$C^6H^5-Az=Az-C^6H^5 + H^2 = C^6H^5-AzH-AzH-C^6H^5$$

Azobenzine. Hydrazobenzine.

puis en aniline.

Il donne avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique, le chlore, des produits de substitution bien cristallisés, que l'on obtient également en faisant réagir les sels de diazobenzine sur les anilines substituées ou les phénols :



$$C^6H^5-Az^2Cl + C^6H^5OH = HCl + C^6H^5Az^2 - C^6H^4OH$$

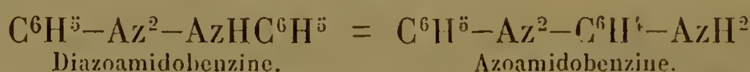
Chlorure de diazobenzine. Phénol. Azophénol.

Il est à remarquer que la substitution a toujours lieu en situation para, relativement au groupe Az^2.

Quelques-uns de ces composés ont une grande importance, et constituent des matières colorantes jaunes ou rouges très usitées.

AZOAMIDOBENZINE.

808. — L'azoamidobenzine prend naissance par transformation isomérique de la diazoamidobenzine :



$$C^6H^5-Az^2-AzHC^6H^5 = C^6H^5-Az^2-C^6H^4-AzH^2$$

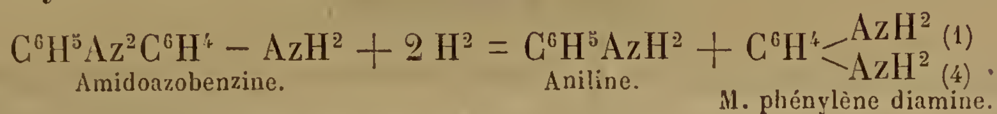
Diazoamidobenzine. Azoamidobenzine.

Cette transformation a lieu plus rapidement si on l'additionne d'une petite quantité d'aniline. Cette substance, qui forme le *jaune d'aniline*, peut aussi se préparer de la façon suivante : on porte à l'ébullition 10 parties d'eau, 1 partie d'azotate d'aniline et 3 parties de stannate de sodium, puis on ajoute peu à peu de la soude caustique qui détermine une vive réaction. L'opération est ter-

minée, lorsque la liqueur prend une coloration rouge par addition d'un acide. On laisse refroidir, on épuise par l'acide chlorhydrique froid qui dissout l'acide stannique, on purifie le résidu en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique faible bouillant, et précipitant par l'ammoniaque (Martius).

L'amidoazobenzine cristallise en plaques orthorhombiques jaune rouge, peu solubles dans l'eau, même bouillante, très solubles dans l'alcool et l'éther. Elle fond à 130° quand elle est pure (le jaune commercial fond vers 90°), et distille sans altération. Elle se dissout dans les acides dilués et forme des sels généralement peu solubles qui teignent la soie en rouge. La couleur passe au jaune par lavage en un bain de savon.

L'étain et l'acide chlorhydrique la dédoublent en aniline et m. phénylène diamine.

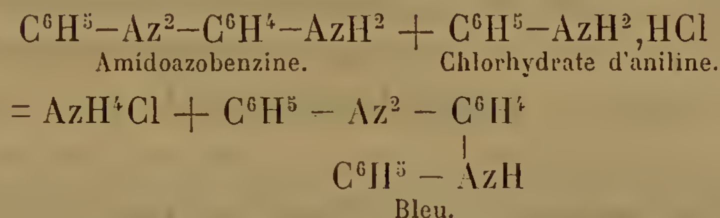


$$\underset{\text{Amidoazobenzine.}}{C^6H^5Az^2C^6H^4 - AzH^2} + 2\,H^2 = \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5AzH^2} + \underset{\text{M. phénylène diamine.}}{C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}}$$

Ce corps appartient donc à la série méta.

BLEU D'AZOPHÉNYLÈNE $C^6H^5—Az^2—C^6H^4—AzHC^6H^5$.

Ce composé prend naissance lorsque l'on chauffe à 160° l'amidoazobenzine (2 parties) avec du chlorhydrate d'aniline et de l'alcool.



$$\underset{\text{Amidoazobenzine.}}{C^6H^5-Az^2-C^6H^4-AzH^2} + \underset{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}{C^6H^5-AzH^2,HCl}$$

$$= AzH^4Cl + C^6H^5 - Az^2 - \underset{\text{Bleu.}}{\begin{array}{r} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^5 - AzH \end{array}}$$

On l'obtient encore en chauffant à 260° du chlorhydrate d'aniline avec la nitrobenzine; enfin il paraît identique avec une matière colorante bleue obtenue par oxydation directe de l'aniline, et désignée sous le nom de *violaniline*. Il forme une poudre brune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans les acides en donnant des sels colorés en bleu et teignant directement la laine et la soie.

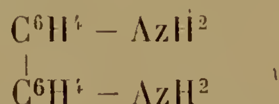
HYDRAZOBENZINE $C^6H^5—AzH—AzH—C^6H^5$.

809. — L'azobenzine en solution alcoolique se réduit par l'amalgame de sodium, et mieux par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, en donnant l'*hydrazobenzine*.

L'opération s'effectue à froid, et quand le liquide est décoloré, on l'additionne d'eau, et on purifie le précipité par plusieurs cristallisations dans l'alcool (Hofmann).

Ce même corps se produit en même temps que l'azobenzine, dans la réduction de la nitrobenzine.

Il cristallise en tables incolores, fusibles à 131°, presque insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Il ne forme pas de sels; les acides le dissolvent, mais le transforment en son isomère, la benzidine.

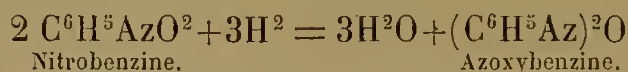


$$\begin{array}{l} C^6H^4-AzH^2 \\ | \\ C^6H^4-AzH^2 \end{array}$$

Les corps oxydants le convertissent de nouveau en azobenzine.

AZOXYBENZINE.

810. — Par oxydation de l'azobenzine ou de l'aniline, on peut obtenir l'*azoxybenzine* $(C^6H^5)^2Az^2O$; mais on prépare plus facilement ce corps par réduction incomplète de la nitrobenzine (Zinin).



$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{2\,C^6H^5AzO^2}+3H^2=3H^2O+\underset{\text{Azoxybenzine.}}{(C^6H^5Az)^2O}$$

On dissout un volume de nitrobenzine dans 8 à 10 volumes d'alcool concentré, et on ajoute de la potasse caustique solide, en poids égal à celui de la nitrobenzine employée. Le liquide entre en ébullition. On la maintient pendant quelque temps, puis on distille la majeure partie de l'alcool. Il reste dans la cornue deux couches, l'inférieure est une solution aqueuse de nitrate et de nitrite de potassium, la supérieure est une solution alcoolique d'azoxybenzine. On la décante et on la lave à l'eau qui enlève l'alcool. Le précipité est exprimé, dissous dans l'alcool, décoloré par quelques bulles de chlore, puis abandonné à cristallisation.

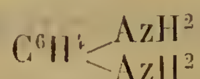
L'azoxybenzine cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 36°, se décomposant avant de distiller. L'amalgame de sodium et le sulfhydrate d'ammoniaque la transforment en azobenzine et hydrazobenzine.

C'est un corps très stable qui n'est attaqué, ni par le chlore, ni par les acides, ni par la potasse.

PHÉNYLÈNES-DIAMINES.

811. — L'aniline provenait de la réduction de la nitrobenzine :

de même par réduction des dinitrobenzines, on obtient des bases contenant deux groupes AzH^2 et que l'on appelle *phénylène-diamines* ou *diamidobenzines*.



L'*orthophénylène-diamine* cristallise en tables rectangulaires incolores, fusibles à 102°, bouillant à 252°, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Son *sulfate* $C^6H^8Az^2,SO^4H^2$, $1\frac{1}{2}$ H^2O cristallise en lamelles nacrées.

La *métaphénylène diamine* $_{(1.\ 3)}$ forme des prismes incolores, fusibles à 36°, bouillant à 287°, restant longtemps en surfusion, et brunissant peu à peu au contact de l'air. Elle forme des sels bien cristallisés d'où la potasse la précipite à l'état huileux. Le *chlorhydrate* $C^6H^4(AzH^2HCl)^2$ forme des aiguilles concentriques. Le *sulfate* est anhydre et très soluble dans l'eau.

La *paraphénylène-diamine* s'obtient le plus aisément en traitant la nitroacétanilide par les réducteurs, et saponifiant l'amidoacétanilide formée. Elle cristallise en lamelles incolores, fusibles à 102° en un liquide bouillant à 252°, et se sublimant dès 150°. Elle est assez soluble dans l'eau bouillante.

Les agents oxydants la convertissent facilement en quinone.

Les sels cristallisent bien. Le *chlorhydrate* forme des prismes solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

CHRYSOÏDINE.

812. — La m. phénylène-diamine donne naissance à un dérivé diazoïque employé en teinture sous le nom de *chrysoïdine*.

Ce corps prend naissance par l'action de la m. phénylène-diamine sur les sels de diazobenzine.



On l'obtient en mélangeant les solutions des deux corps, dissolvant le précipité dans l'eau bouillante, ajoutant de l'ammoniaque à la solution refroidie à 50°, puis purifiant le précipité par cristallisations dans l'eau bouillante.

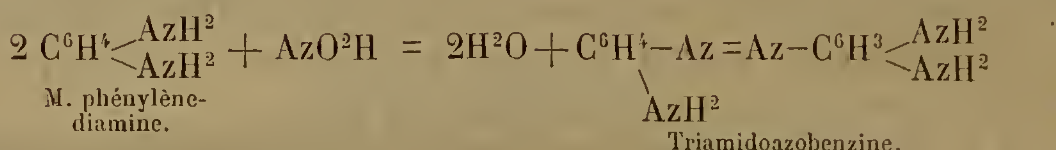
Elle forme des aiguilles jaunes, fusibles à 117°,5, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et la benzine. Elle se dissout dans les acides et forme des sels basiques.

Le *chlorhydrate* $C^{12}H^{12}Az^{4}HCl$ est facilement soluble dans l'eau; c'est lui qui constitue la chrysoïdine commerciale.

TRIAMIDOAZOBENZINE.

813. — La chrysoïdine dérivait d'une molécule d'aniline et d'une molécule de m. phénylène-diamine. On connait une base analogue, mais dérivant de 2 molécules de phénylène-diamine, et dont le chlorhydrate forme la majeure partie du *brun de phénylène*.

Pour la préparer, on décompose lentement une solution étendue et froide de m. phénylène-diamine par une solution neutre d'azotite de sodium.



$$2\,C^6H^4\begin{matrix}<AzH^2\\<AzH^2\end{matrix} + AzO^2H = 2H^2O + C^6H^4(AzH^2)-Az=Az-C^6H^3\begin{matrix}<AzH^2\\<AzH^2\end{matrix}$$

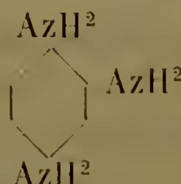
M. phénylène-diamine. Triamidoazobenzine.

Il se sépare une masse brune que l'on lave à l'eau et à l'acide chlorhydrique concentré; puis on la dissout dans l'eau bouillante, on la précipite par l'ammoniaque, et on la fait cristalliser dans l'eau.

La triamidoazobenzine forme des lamelles jaune foncé, fusibles à 137°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. C'est une base diacide. Son *chlorhydrate* $C^{12}H^7(AzH^2)^3Az^2$, 2HCl forme des croûtes cristallines brunes, solubles dans l'eau.

TRIAMIDOBENZINES $C^6H^3(AzH^2)^3$.

Une seule des triamidobenzines présente de l'intérêt; c'est celle que l'on obtient par réduction de la dinitraniline $_{(1,\,2,\,4)}$ au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Sa constitution est donc représentée par le schéma :



Elle forme une masse cristalline rouge foncé, fusible à 103°, distillant sans décomposition à 330°. Elle est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans les solutions salines.

On la précipite facilement de sa solution aqueuse en y ajoutant une lessive de soude caustique.

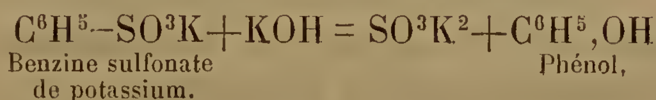
Dissoute dans l'acide sulfurique concentré et additionnée d'une goutte d'acide nitrique, elle donne une coloration bleu foncé comme la phénylène-diamine.

PHÉNOL C^6H^6O.

814. — Le phénol a d'abord été obtenu par Runge qui le désigna sous le nom d'acide carbolique, puis étudié en 1840 par Laurent qui l'obtint à l'état de pureté et en décrivit les principales propriétés (Laurent, *Ann. chim. phys* (3), t. III, p. 195).

Il ne diffère de la benzine que par un atome d'oxygène, et peut être préparé synthétiquement au moyen de ce corps, soit par oxydation directe par l'oxygène en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts), ou par l'ozone (Leeds), soit par l'eau oxygénée en présence d'acide sulfurique (M. Hanriot).

Le phénol se produit encore lorsque l'on fond l'acide benzine sulfonique avec de la potasse (Wurtz, Kékulé, Dusart).

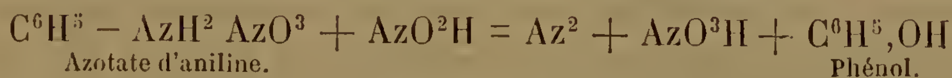


$$C^6H^5{-}SO^3K + KOH = SO^3K^2 + C^6H^5,OH$$

Benzine sulfonate de potassium. — Phénol.

Ce procédé de synthèse donne des rendements suffisants pour pouvoir être appliqué industriellement.

On peut convertir en phénol l'aniline, et par suite la benzine, en distillant une solution de son azotate avec de l'acide nitreux (Hunt).



$$C^6H^5 - AzH^2\,AzO^3 + AzO^2H = Az^2 + AzO^3H + C^6H^5,OH$$

Azotate d'aniline. — Phénol.

Enfin on rencontre le phénol dans un grand nombre de réactions pyrogénées, en petite quantité dans le castoréum et dans l'urine.

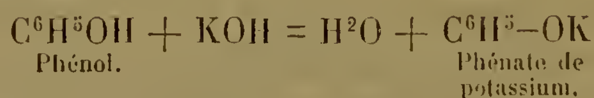
Le phénol est toujours retiré des goudrons de houille ou de tourbe qui en contiennent des quantités variant de 3 à 20 p. 100 ; les goudrons provenant de la fabrication du coke métallurgique sont généralement plus riches que ceux provenant des usines à gaz. Nous avons indiqué à propos de la benzine comment on retire de ces goudrons les huiles légères et les huiles lourdes. On utilise pour la préparation du phénol les huiles qui, après deux rectifications, bouillent entre 150 et 220°. Ces huiles sont introduites dans des chaudières cylindriques en fonte, munies

d'un agitateur et d'un double fond qui permet de les chauffer à la vapeur; puis on ajoute des lessives de soude caustique concentrées. On chauffe et on fait tourner l'agitateur. Au bout de quelque temps, on laisse refroidir. Il se sépare un magma solide de phénate de soude que l'on sépare des hydrocarbures restés liquides. On redissout ce magma dans 5 à 6 fois son poids d'eau chaude, on soutire le liquide clair dans une cuve doublée de plomb où on met le phénol en liberté par addition d'acide sulfurique, puis on laisse reposer. Le phénol qui surnage est décanté, lavé deux fois à l'eau, séché sur le chlorure de calcium, et finalement distillé dans des cornues ovoïdes en fonte. On recueille les produits bouillants entre 186 et 195° et on les laisse exposés à la température de 10°. Au bout de quelques jours, on décante. Les cristaux sont livrés sous cette forme, tandis que les parties liquides sont soumises à une nouvelle distillation suivie d'une cristallisation. Il est assez difficile de débarrasser entièrement le phénol de ses homologues supérieurs. On y arrive en purifiant le produit commercial par distillation fractionnée, et le saturant partiellement par de la soude. Le phénate de soude qui se sépare est sensiblement pur, tandis que les autres phénols restent à l'état libre.

On peut également mélanger 4 parties de phénol avec une partie d'eau, et refroidir le mélange à 0°. Il se dépose des cristaux formés par un hydrate $2C^6H^6O, H^2O$ qui abandonne le phénol pur par distillation.

Le phénol pur cristallise en aiguilles orthorhombiques d'une odeur spéciale, d'une saveur brûlante. Il fond à 40° et bout à 182°,3. Sa densité à 46° est 1,0561. Il se dissout dans 15 parties d'eau froide, il est très soluble dans l'alcool et la benzine. Inversement, il dissout une petite quantité d'eau et se liquéfie. Sa solution est neutre au tournesol.

Il se dissout facilement dans les alcalis et donne avec eux des combinaisons définies qui lui ont valu le nom d'acide phénique sous lequel il est souvent désigné.

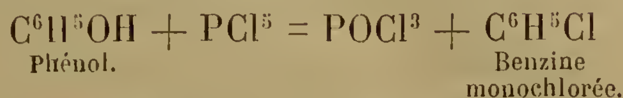


$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5OH} + KOH = H^2O + \underset{\text{Phénate de potassium.}}{C^6H^5{-}OK}$$

Les mêmes combinaisons se produisent lorsque l'on projette du potassium ou du sodium dans du phénol fondu ou en dis-

solution benzénique. Il se dissout également dans l'ammoniaque, mais sans former avec elle de combinaison.

Le perchlorure de phosphore le convertit en benzine monochlorée ou chlorure de phényle :



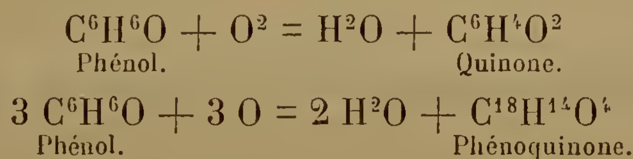
$$C^6H^5OH + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^5Cl$$

Phénol. Benzine monochlorée.

mais ce composé, que l'on pourrait envisager comme l'éther chlorhydrique du phénol, ne le reproduit pas quand on le traite par les alcalis.

L'acide chlorhydrique est sans action sur le phénol, même à haute température; le chlore et le brome, les acides sulfurique et azotique donnent avec lui des produits de substitution qui appartiennent aux séries ortho et para, ce dernier composé prédominant.

Les oxydants réagissent énergiquement sur le phénol. Déjà au contact de l'air il se colore en rouge. L'acide chromique le convertit en quinone et en phénoquinone :



$$C^6H^6O + O^2 = H^2O + C^6H^4O^2$$

Phénol. Quinone.

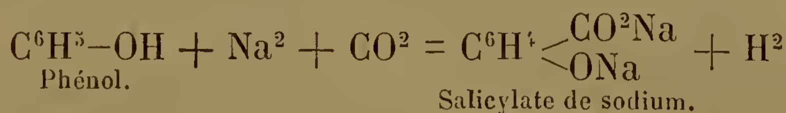
$$3\ C^6H^6O + 3\ O = 2\ H^2O + C^{18}H^{14}O^4$$

Phénol. Phénoquinone.

L'oxydation au moyen de l'eau oxygénée fournit de la quinone, de la pyrocatéchine et du pyrogallol.

L'acide oxalique le convertit en aurine et en acide rosolique.

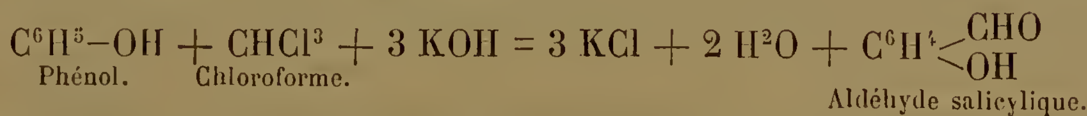
L'acide carbonique se fixe sur le phénol en présence du sodium en donnant du salicylate de sodium (Kolbe).



$$C^6H^5{-}OH + Na^2 + CO^2 = C^6H^4{<}^{CO^2Na}_{ONa} + H^2$$

Phénol. Salicylate de sodium.

Le chloroforme convertit une solution alcoolique de phénate de sodium en aldéhyde salicylique.



$$C^6H^5{-}OH + CHCl^3 + 3\ KOH = 3\ KCl + 2\ H^2O + C^6H^4{<}^{CHO}_{OH}$$

Phénol. Chloroforme. Aldéhyde salicylique.

L'acide phtalique le transforme à 150° en phtaléine (Baeyer).

On peut reconnaître une solution de phénol par les réactions suivantes : 1° Elle se colore en violet par le chlorure ferrique. Cette réaction se produit encore avec une solution ne contenant que 1/2000 de phénol. 2° Le chlorure de chaux le colore en bleu, surtout en présence d'ammoniaque (sensibilité $\frac{1}{3000}$). 3° L'eau de

brome donne un précipité jaune encore visible dans une solution ne renfermant que $\frac{1}{15.000}$ de phénol. 4° Enfin, si l'on trempe un copeau de bois de sapin dans une dissolution chlorhydrique de phénol et que l'on l'expose au soleil, il prend une belle teinte bleue.

On peut doser le phénol au moyen de l'hypobromite de sodium. L'hypobromite doit être préparé en dissolvant dans un litre d'eau 10 grammes de brome et 14 grammes de potasse. On détermine le titre exact de ce liquide avec une solution de phénol de teneur connue, puis on verse peu à peu la solution à essayer dans 50^{cc} de l'hypobromite, et on détermine la fin de la réaction en mettant une goutte de la solution sur du papier amido-ioduré (Chandelon).

Le phénol a de nombreux usages. C'est un antiseptique puissant qui rend de grands services à la médecine et à l'hygiène. Mais c'est en même temps un toxique, et son emploi doit être surveillé, car il peut être absorbé à la surface des plaies et occasionner des accidents.

Il est employé pour la préparation de l'acide picrique et de nombreuses matières colorantes, telles que l'acide rosolique, la coralline, etc.

PHÉNATES MÉTALLIQUES.

815. — Le phénol se dissout dans des alcalis en donnant des composés comparables aux sels et faisant comme eux les doubles décompositions ; toutefois les phénates métalliques ne sont pas stables et se dédoublent presque immédiatement en phénol et oxydes métalliques. Du reste, les phénates alcalins sont décomposés par ébullition avec l'eau, le phénol étant mis en liberté.

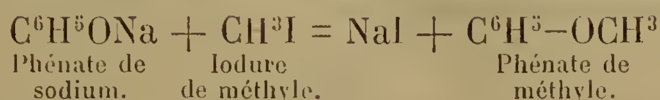
Le *phénate de potassium* C^6H^5OK,H^2O s'obtient en évaporant une solution alcoolique de 56 parties de potasse additionnée de 94 parties de phénol. Il forme de petites lames micacées, transparentes, fusibles à 95°, peu solubles dans l'éther anhydre. Le phénate de sodium est semblable au phénate de potassium.

Le *phénate de baryum* $(C^6H^5O)^2Ba, 3H^2O$ s'obtient en faisant bouillir du phénol avec de la baryte et de l'eau, et évaporant la solution dans le vide.

Le *phénate de cuivre* s'obtient par double décomposition entre le phénate de potassium et le sulfate de cuivre; il constitue une poudre verte, qui se dédouble par ébullition avec l'eau en phénol et oxyde de cuivre.

ANISOL $C^6H^5OCH^3$.

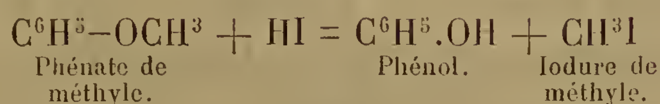
816. — Lorsque l'on chauffe un phénate avec un iodure alcoolique, il se produit un éther du phénol suivant l'équation :



$$C^6H^5ONa + CH^3I = NaI + C^6H^5{-}OCH^3$$

Phénate de sodium. Iodure de méthyle. Phénate de méthyle.

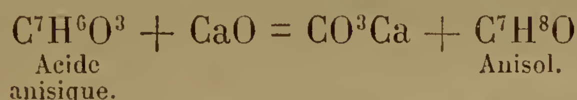
Ces phénates sont stables et ne sont point altérés par ébullition avec les alcalis. Au contraire l'ébullition avec les acides, et même l'action à froid de l'acide iodhydrique, les dédouble en régénérant le phénol.



$$C^6H^5{-}OCH^3 + HI = C^6H^5.OH + CH^3I$$

Phénate de méthyle. Phénol. Iodure de méthyle.

Le phénate de méthyle ou *anisol* s'obtient également par distillation de l'acide anisique avec de la chaux.



$$C^7H^6O^3 + CaO = CO^3Ca + C^7H^8O$$

Acide anisique. Anisol.

C'est un liquide incolore, bouillant à 152°. Il ne possède plus les propriétés des phénols ; il est insoluble dans la potasse, et ne se colore pas par le chlorure ferrique.

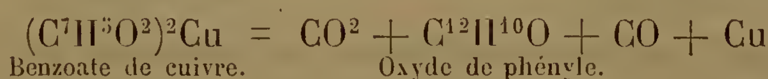
Le *phénate d'éthyle* peut être préparé de même par l'action de l'iodure d'éthyle sur le phénate de sodium. Il bout à 272°.

On ne peut obtenir de même de phénate de phényle :



$$C^6H^5{-}O{-}C^6H^5$$

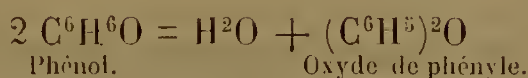
puisque le chlore du chlorure de phényle n'est pas susceptible de doubles décompositions. On connaît cependant ce composé, qui se produit par distillation sèche du benzoate de cuivre :



$$(C^7H^5O^2)^2Cu = CO^2 + C^{12}H^{10}O + CO + Cu$$

Benzoate de cuivre. Oxyde de phényle.

Ce même composé, que l'on appelle souvent *oxyde de phényle*, se forme encore lorsque l'on chauffe du phénol avec du chlorure d'aluminium.



$$2\,C^6H^6O = H^2O + (C^6H^5)^2O$$

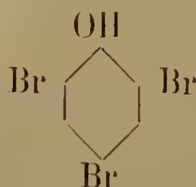
Phénol. Oxyde de phényle.

Il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 28°, bouillant à 246°. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

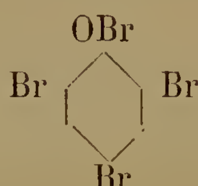
PRODUITS DE SUBSTITUTION DU PHÉNOL.

817. — Le phénol donne facilement naissance à des produits de

substitution; les seuls atomes d'hydrogène remplaçables sont les atomes (2, 4, 6); le composé para se forme le plus facilement, puis le composé ortho. Ainsi le tribromophénol obtenu par substitution directe sera représenté par

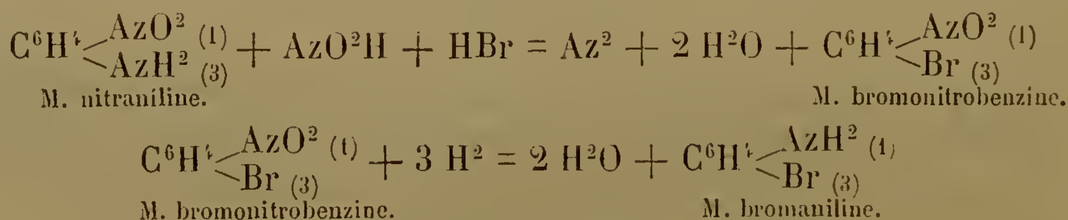


et l'action du brome sur ce tribromophénol donne comme produit ultime le phénol tétrabromé $C^6H^2Br^4O$. Mais le dernier atome d'hydrogène substitué est celui de l'oxhydrile :



les positions méta sont les dernières substituées.

On obtient plus facilement les dérivés méta substitués du phénol en partant de la métanitraniline (obtenue par réduction incomplète de la dinitrobenzine ordinaire), remplaçant au moyen de l'acide nitreux le groupe AzH^2 par l'élément à substituer, puis réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le dérivé nitré ainsi obtenu :



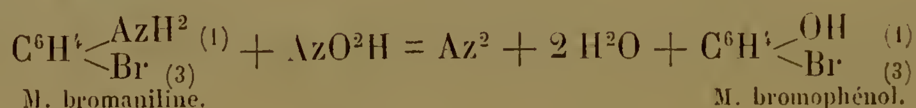
$$C^6H^4{<}\begin{matrix} AzO^2 & (1) \\ AzH^2 & (3) \end{matrix} + AzO^2H + HBr = Az^2 + 2\,H^2O + C^6H^4{<}\begin{matrix} AzO^2 & (1) \\ Br & (3) \end{matrix}$$

M. nitraniline. M. bromonitrobenzine.

$$C^6H^4{<}\begin{matrix} AzO^2 & (1) \\ Br & (3) \end{matrix} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + C^6H^4{<}\begin{matrix} AzH^2 & (1) \\ Br & (3) \end{matrix}$$

M. bromonitrobenzine. M. bromaniline.

et décomposant l'aniline substituée ainsi obtenue par l'acide nitreux et la soude.



$$C^6H^4{<}\begin{matrix} AzH^2 & (1) \\ Br & (3) \end{matrix} + AzO^2H = Az^2 + 2\,H^2O + C^6H^4{<}\begin{matrix} OH & (1) \\ Br & (3) \end{matrix}$$

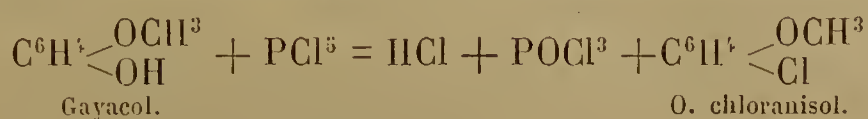
M. bromaniline. M. bromophénol.

Ces composés ont encore la plupart des réactions du phénol; toutefois l'oxhydrile y prend des propriétés acides plus prononcées que dans le phénol; ainsi le tribromo ou le trinitrophénol sont de véritables acides.

CHLORO ET BROMOPHÉNOLS.

818. — L'*orthochlorophénol* $C^6H^4{<}\begin{matrix} OH & (1) \\ Cl & (2) \end{matrix}$ n'existe qu'en très pe-

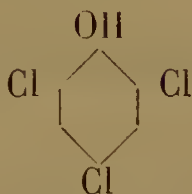
tite quantité dans les produits de l'action du chlore sur le phénol. On l'obtient plus facilement en faisant réagir l'acide nitreux sur l'orthochloraniline. Il cristallise en aiguilles fusibles à + 7° et bout à 175°. La potasse fondante le convertit en pyrocatéchine. Son *éther méthylique* $C^6H^4Cl\text{-}OCH^3$ peut être obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur sa dissolution dans la potasse, ou plus facilement en traitant le gayacol par le perchlorure de phosphore.



Le *métachlorophénol* $C^6H^4<^{OH\ (1)}_{Cl\ (3)}$, dont nous avons indiqué le mode de préparation dans le paragraphe précédent, fond à 28° et bout à 224°.

Le *p. chlorophénol* s'obtient en faisant agir le chlore avec ménagement sur le phénol. On l'obtient plus pur en traitant le phénol par le chlorure de sulfuryle. Il fond à 37° et bout à 217°. Fondu avec la potasse, il donne de l'hydroquinone mélangée de résorcine.

On trouve encore parmi les produits de l'action du chlore sur le phénol un *dichlorophénol* $C^6H^3<^{OH\ (1)}_{Cl^2\ (2,\ 4)}$ en aiguilles orthorhombiques fusibles à 43° et bouillant à 210°, mais le produit principal est le trichlorophénol.



Ce même composé prend encore naissance lorsque l'on traite le phénol ou l'aniline par les hypochlorites alcalins. Il forme des aiguilles fusibles à 67°, bouillant à 243°; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Avec les alcalis, il forme des sels bien définis. Le *sel de potassium* $2C^6H^2Cl^3OK, H^2O$ forme des prismes solubles; celui de baryum $(C^6H^2Cl^3O)^2Ba, H^2O$ forme des lamelles très peu solubles. Son *éther éthylique* $C^6H^2Cl^3.OC^2H^5$ cristallise en prismes fusibles à 43°, bouillant à 246°.

BROMOPHÉNOLS.

819. — Les bromophénols sont absolument comparables aux composés chlorés correspondants et s'obtiennent de même.

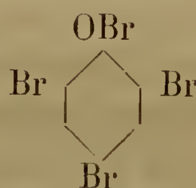
L'*o. bromophénol* est liquide ; il bout à 194°.

Le *m. bromophénol* cristallise en lamelles fusibles à 32°, bouillant à 236°.

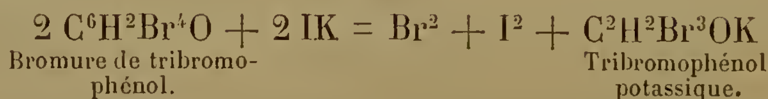
Le *p. bromophénol* forme de gros octaèdres réguliers, fusibles à 63°, bouillant à 235°.

Le *dibromophénol* (1, 2, 4), obtenu par l'action directe du brome sur une solution acétique de phénol, fond à 35° et bout à 238°.

Le *tribromophénol* $C^6H^2Br^3{}_{(2,\ 4,\ 6)}OH_{\ (1)}$ s'obtient facilement en précipitant une solution aqueuse de phénol par l'eau de brome. Le précipité est purifié par cristallisation dans l'alcool. Il forme de longues aiguilles fusibles à 95°, sublimables, très solubles dans l'alcool et dans les alcalis. Il se dissout dans le brome qui laisse déposer par évaporation spontanée une masse cristalline que l'on sèche sur une brique poreuse, et qui a pour constitution :



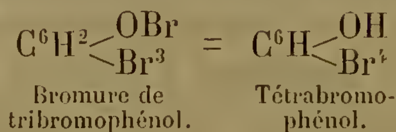
Ce corps perd du brome avec la plus grande facilité, et ne peut être conservé que dans une atmosphère chargée de brome. Il fait la double décomposition avec l'iodure de potassium, et met l'iode en liberté :



$$2\ C^6H^2Br^4O + 2\ IK = Br^2 + I^2 + C^2H^2Br^3OK$$

Bromure de tribromophénol. — Tribromophénol potassique.

chauffé au-dessus de 100° avec l'acide sulfurique concentré, il se convertit en un isomère, le tétrabromophénol.



$$C^6H^2{<}^{OBr}_{Br^3} = C^6H{<}^{OH}_{Br^4}$$

Bromure de tribromophénol. — Tétrabromophénol.

NITROPHÉNOLS.

820. — Lorsque l'on dissout le phénol dans un mélange refroidi de 2 parties d'acide azotique et de 4 parties d'eau, on obtient un mélange d'ortho et de paranitrophénols. La quantité du dérivé para est d'autant plus forte que la température à laquelle a eu lieu la nitration est plus basse. Au bout de quelque temps, on décante la couche noire qui s'est formée, on la lave à plusieurs

reprises à l'eau, et on la distille dans un courant de vapeur d'eau. L'orthonitrophénol distille, tandis que le dérivé para reste dans la cornue. On les purifie l'un et l'autre par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'*orthonitrophénol* forme des prismes jaune soufre fusibles à 44°, bouillant sans décomposition à 214°. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Son *éther méthylique* $C^6H^4<^{OCH^3}_{AzO^2}$ s'obtient par nitration directe de l'anisol. C'est une huile jaune se prenant à 0° en une masse cristalline fusible à 9°, bouillant à 265°.

Le *m. nitrophénol* prend naissance par l'action de l'acide nitreux sur la m. nitraniline. Il forme des tables volumineuses fusibles à 96°, bouillant à 194° en se décomposant partiellement. Son éther méthylique fond à 38° et bout à 258°.

Le *p. nitrophénol*, dont nous avons indiqué la préparation à propos du dérivé ortho, peut être purifié par dissolution dans un alcali et précipitation par l'acide chlorhydrique, puis cristallisation dans l'eau. Il forme des aiguilles incolores, un peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, fusibles à 114°, se décomposant partiellement à la distillation. Son *éther méthylique* forme des cristaux volumineux, fusibles à 51°, bouillant à 258°.

On obtient deux dinitrophénols isomériques, en mélangeant 50 grammes de phénol cristallisé avec 600 grammes d'eau, et ajoutant 275 grammes d'acide nitrique. Le liquide s'échauffe de lui-même ; on le maintient à l'ébullition pendant 10 minutes. Il se dépose des cristaux du dinitrophénol $_{(1,\,2,\,4)}$ tandis que son isomère $_{(1,\,2,\,6)}$ reste en solution.

Le *dinitrophénol* $C^6H^3<^{OH\,(1)}_{(AzO^2)^2\,(2,\,4)}$ se dépose de sa solution alcoolique en tables orthorhombiques, fusibles à 113°, sublimables à 100°, mais se décomposant avec une petite explosion lorsque l'on le chauffe brusquement. Il distille avec la vapeur d'eau.

Ce dinitrophénol s'unit avec la napthaline et l'anthracène lorsque l'on mêle leurs solutions dans la benzine, en donnant des composés comparables aux picrates d'hydrocarbures que nous étudions plus loin. Réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, il fournit l'acide nitrophénamique $C^6H^3\begin{cases}OH\\AzH^2\\AzO^2\end{cases}$.

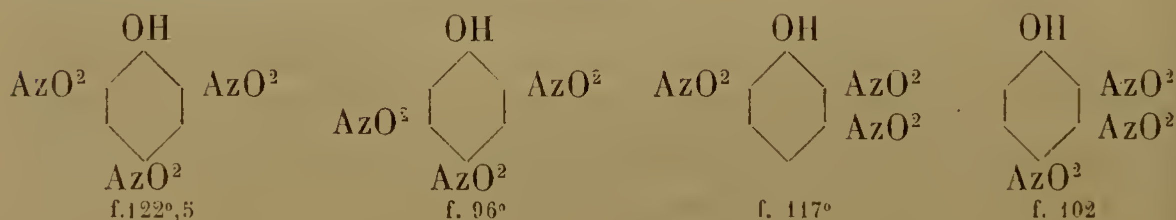
Ce dinitrophénol fonctionne comme un acide et donne naissance à des sels bien cristallisés.

Le *sel d'ammonium* $C^6H^3(AzO^2)^2O.AzH^4$ cristallise en longues aiguilles très peu solubles dans l'eau, encore moins solubles dans l'alcool; le *dinitrophénate de baryum* $[C^6H^3(AzO^2)^2O]^2Ba, 5H^2O$ forme de gros cristaux semblables au bichromate de potassium, solubles dans l'alcool bouillant.

Le *diorthodinitrophénol* $C^6H^3(OH)_{(1)}(AzO^2)^2_{(2,6)}$ se sépare de son isomère en transformant le mélange en sels de baryum et épuisant par l'alcool qui dissout le sel du premier, et laisse insoluble le sel diortho; puis on décompose le sel de baryum par l'acide chlorhydrique concentré. Il se dépose de sa solution chloroformique en longs prismes fusibles à 63°, plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. Son *sel de baryum* $[C^6H^3(AzO^2)^2O]^2Ba, H^2O$ forme des aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool.

TRINITROPHÉNOLS $C^6H^2(OH)(AzO^2)^3$.

821. — Les trinitrophénols peuvent exister sous 6 modifications isomériques; 4 sont connues, mais une seule est importante, c'est l'acide picrique; nous représentons ici les trinitrophénols connus en indiquant leurs points de fusion :



Ils se préparent tous par l'action de l'acide nitrique sur les divers nitrophénols. Ce sont des matières colorantes jaunes, peu solubles dans l'eau. Ils détonent quand on les chauffe au-dessus de leur point de fusion. Enfin, ce sont des acides énergiques formant des sels bien cristallisés.

ACIDE PICRIQUE $C^6H^2(OH)_{(1)}(AzO^2)^3_{(2,4,6)}$.

822. — L'acide picrique a été découvert par Woulfe (1771), puis Hausmann (1788), dans l'action de l'acide nitrique sur l'indigo. Welter l'obtint en faisant réagir l'acide nitrique sur la soie et

donna son mode de préparation, de là le nom de *jaune amer de Welter* sous lequel il a été longtemps désigné. Il a été l'objet de nombreux travaux, principalement de la part de Fourcroy et Vauquelin, Chevreul, Laurent (*Ann. chim. phys* (3), t. III, p. 225).

Préparation. — On a utilisé industriellement, pour préparer l'acide picrique, les huiles lourdes de houille, la résine de *Xanthorrea hastilis* et enfin le phénol pur qui est employé aujourd'hui presque exclusivement.

Cette préparation s'effectue dans des ballons de verre ou dans des cornues en grès placées sur un bain de sable, et portant une tubulure pour l'introduction des matières. Ces cornues s'ouvrent en deux parties pour permettre de les vider et de les nettoyer facilement. On y introduit parties égales de phénol et d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe à 100° jusqu'à ce qu'une prise d'essai du liquide se dissolve entièrement dans l'eau sans produire de trouble. A ce moment tout le phénol est converti en

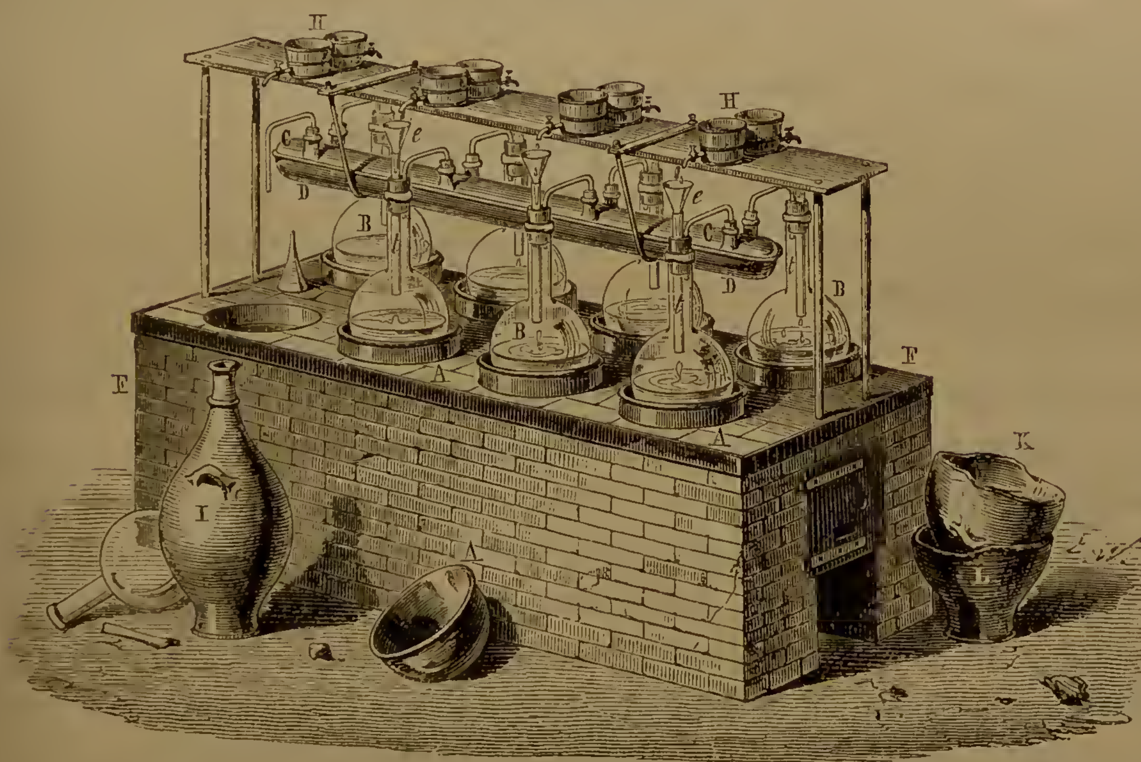


Fig. 87.

dérivé sulfoné. On laisse refroidir, on ajoute 2 fois son poids d'eau, et on verse dans cette solution un léger excès d'acide nitrique, en réglant l'introduction du liquide de façon à n'avoir qu'un faible dégagement de vapeurs nitreuses, puis on chauffe légèrement à la fin de l'opération. On décante alors le liquide,

et l'acide picrique formé reste au fond de la cornue sous forme d'une huile jaune qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. On la retire, on la lave avec une petite quantité d'eau, et on la soumet à une forte pression.

L'acide picrique brut ainsi obtenu renferme une matière résineuse jaune dont on le sépare en le convertissant en sel. On ne peut employer pour cet usage la chaux ni la potasse, qui forment des picrates trop peu solubles; d'autre part, comme le carbonate de sodium dissout la résine jaune, on doit opérer de la façon suivante : On ajoute à l'acide picrique brut les deux tiers de la quantité de carbonate de sodium nécessaire pour le saturer, puis on filtre, et on ajoute au liquide filtré un excès de carbonate de sodium. Le picrate, insoluble dans un excès de carbonate, se précipite ; on le fait cristalliser dans l'eau bouillante et on le décompose par l'acide sulfurique concentré, puis on fait cristalliser l'acide picrique.

Comme ce corps a une assez grande valeur et que le picrate de sodium est un peu soluble dans l'eau et même dans la solution de carbonate de sodium, on réunit toutes les eaux-mères et on les additionne de chlorure de potassium. Le picrate de potassium, presque complètement insoluble dans l'eau, se dépose, et peut être converti en acide picrique au moyen de l'acide sulfurique étendu.

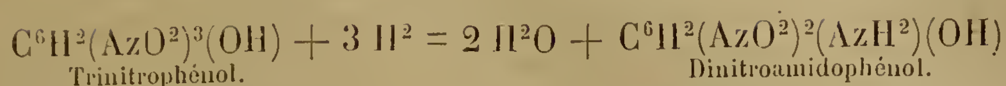
Propriétés. — L'acide picrique cristallise en prismes jaunes orthorhombiques fusibles à 122°5, se sublimant quand on le chauffe avec précaution, détonant avec violence quand on le chauffe brusquement. Il se dissout dans 166 parties d'eau à 5° et dans 25 parties à 77°. Sa solution bouillante l'abandonne par refroidissement en lamelles jaune clair ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, ainsi que dans les acides sulfurique et nitrique concentrés. L'addition d'eau le précipite de ses solutions.

Il s'unit avec la plupart des hydrocarbures aromatiques avec lesquels il forme des combinaisons d'autant plus stables que le poids moléculaire de l'hydrocarbure est plus élevé. Ces combinaisons permettent souvent d'isoler et de caractériser les hydrocarbures. Il se combine également avec les phénols.

Les réducteurs transforment successivement les groupes AzO^2 en groupes AzH^2.

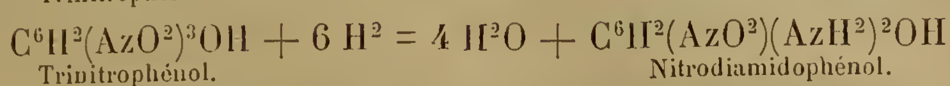
Ainsi, en employant le sulfhydrate d'ammoniaque, puis

l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient les trois réactions :



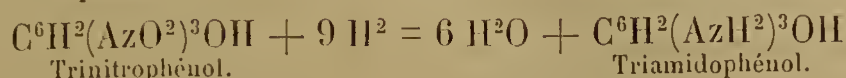
$$C^6H^2(AzO^2)^3(OH) + 3\,H^2 = 2\,H^2O + C^6H^2(AzO^2)^2(AzH^2)(OH)$$

Trinitrophénol. Dinitroamidophénol.



$$C^6H^2(AzO^2)^3OH + 6\,H^2 = 4\,H^2O + C^6H^2(AzO^2)(AzH^2)^2OH$$

Trinitrophénol. Nitrodiamidophénol.



$$C^6H^2(AzO^2)^3OH + 9\,H^2 = 6\,H^2O + C^6H^2(AzH^2)^3OH$$

Trinitrophénol. Triamidophénol.

Le perchlorure de phosphore le convertit en benzine trinitrochlorée ou *chlorure de picryle.*



$$C^6H^2(AzO^2)^3,OH + PCl^5 = POCl^3 + HCl + C^6H^2(AzO^2)^3Cl$$

Acide picrique. Chlorure de picryle.

Le chlore, l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium le transforment en chloropicrine $CCl^3(AzO^2)$ et en chloranile $C^6Cl^4O^2$.

L'acide picrique précipite la plupart des alcaloïdes, souvent même en solution acide. C'est un caractère très sensible pour certains d'entre eux.

On peut reconnaître l'acide picrique aux caractères suivants : il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau ; dissous dans l'ammoniaque et additionné de chlorure de potassium, il donne un précipité jaune de picrate de potassium. Les sulfures alcalins colorent sa solution en rouge, en le transformant en acide picramique; dissous dans l'ammoniaque, il donne un précipité vert avec le sulfate de cuivre et une coloration rouge lorsque l'on le chauffe avec le cyanure de potassium.

L'acide picrique est employé pour la teinture en jaune de la soie et de la laine; il prend sans mordant, mais donne une teinte plus belle si l'étoffe a été mordancée à la crème de tartre. Il est employé, lui et ses sels, comme matière explosive. Il détone cependant difficilement par le choc, mais détermine une explosion formidable lorsque l'on frappe un mélange de chlorate et de picrate de potassium. Enfin, il a été employé à cause de son amertume et de sa couleur pour falsifier la bière.

PICRATES.

823. — Le *picrate d'ammonium* $C^6H^2(AzO^2)^3OAzH^4$ cristallise en prismes orthorhombiques jaunes, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Le *sel de potassium* forme des prismes jaunes, orthorhombiques, presque insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, tandis que le *picrate de sodium* est soluble dans

l'eau. Cette réaction permet donc de déterminer qualitativement la présence d'un sel de potassium dans un mélange de sels alcalins.

Le *picrate de baryum* $[C^6H^2(AzO^2)^3O]^2Ba, 5H^2O$, et celui de *strontium* $[C^6H^2(AzO^2)^3O]^2Sr, 5H^2O$ sont fort solubles dans l'eau froide et peu solubles dans l'alcool. On les emploie en pyrotechnie à confectionner des feux verts et rouges. Ces picrates peuvent être pulvérisés et tamisés, mais leur mélange avec le chlorate ou le nitrate de potassium doit être manié avec les plus grandes précautions ; il détone par un choc même assez faible, et a occasionné de nombreux accidents. Nous donnons ici la composition de quelques feux aux picrates :

	FEU JAUNE	FEU VERT	FEU ROUGE
Picrate d'ammonium.........	50	48	54
— ferreux..............	50		
— de baryum..........		52	
— de strontium.........			46

Ces feux ont l'avantage de ne pas contenir de soufre et de ne pas donner par leur combustion naissance à des gaz irritants ; aussi sont-ils fréquemment employés dans les théâtres.

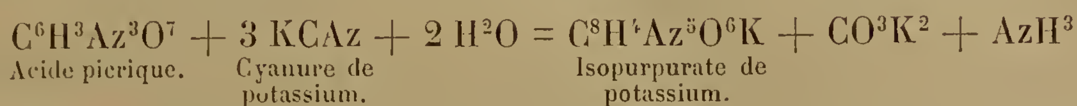
Le *picrate de méthyle* $C^6H^2(AzO^2)^3OCH^3$ forme des tables clinorhombiques jaunes, fusibles à 64°. Le *picrate d'éthyle* fond à 78°, 5.

On obtient le *picrate de benzine* $C^6H^2(AzO^2)^3OH, C^6H^6$ en faisant cristalliser l'acide picrique dans la benzine. Il forme des prismes orthorhombiques jaunes, fusibles vers 85°. Ce composé se dissocie à l'air, mais se conserve très bien dans une atmosphère saturée de vapeurs de benzine (Fritzsche). Les autres hydrocarbures donnent naissance à des combinaisons analogues, que nous étudierons à propos de chaque hydrocarbure.

Le *chlorure de picryle* $C^6H^2(AzO^2)^3Cl$, obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide picrique, cristallise en aiguilles brillantes, presque incolores, fusibles à 83°. Il est insoluble dans l'eau qui ne le décompose pas, soluble dans l'alcool et la benzine. L'ébullition avec le carbonate de sodium lui enlève le chlore et le transforme en picrate de sodium. L'introduction dans la molécule de trois groupements AzO^2 a donc modifié profondément les propriétés du chlorure de phényle C^6H^5Cl qui n'était même pas attaqué par la potasse en fusion.

ISOPURPURATE DE POTASSIUM $C^8H^4Az^5O^6K$.

824. — Le cyanure de potassium se combine directement avec l'acide picrique, en donnant un sel à constitution mal connue, isomère avec le purpurate de potassium.



$$C^6H^3Az^3O^7 + 3\ KCAz + 2\ H^2O = C^8H^4Az^5O^6K + CO^3K^2 + AzH^3$$

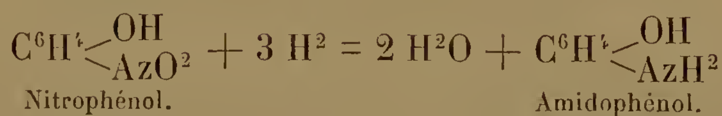
Acide picrique. Cyanure de potassium. Isopurpurate de potassium.

Pour le préparer, on chauffe en l'agitant une solution de 2 parties de cyanure de potassium dans 4 parties d'eau avec une solution de 1 partie d'acide picrique dissous dans 9 parties d'eau. Il se dégage de l'ammoniaque et un peu d'acide cyanhydrique, et le mélange cristallise par refroidissement. On presse la masse, on la lave à l'eau froide et on la fait cristalliser dans l'eau bouillante. L'isopurpurate de potassium se dépose par le refroidissement en tables rouges qui se décomposent avec explosion à 215° sans fondre. Il se dissout un peu dans l'eau froide, mieux dans l'eau bouillante, et la solution précipite par les sels métalliques.

L'acide isopurpurique ne peut être mis en liberté; les isopurpurates se décomposant profondément quand on les traite par les acides dilués.

AMIDOPHÉNOLS.

825. — La réduction des nitrophénols fournit les amidophénols correspondants :



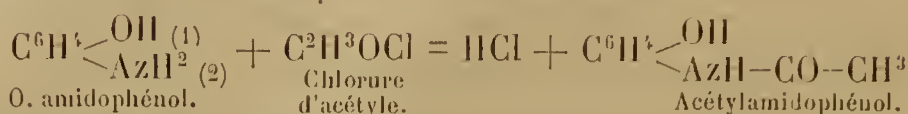
$$C^6H^4<^{OH}_{AzO^2} + 3\ H^2 = 2\ H^2O + C^6H^4<^{OH}_{AzH^2}$$

Nitrophénol. Amidophénol.

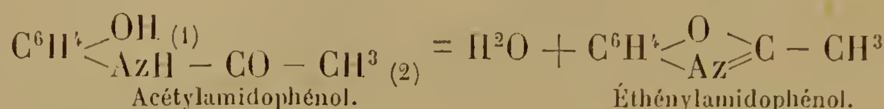
Ces amidophénols sont des bases faibles ; on peut en effet les envisager comme des oxyanilines, se combinant avec autant de molécules d'acide monobasique qu'ils contiennent de groupes AzH^2. Toutefois, lorsqu'il existe dans la molécule des atomes de chlore ou des groupes AzO^2, les propriétés basiques s'atténuent, et même les propriétés acides de l'oxhydrile phénolique peuvent reparaître comme cela a lieu dans le dinitroamidophénol $C^6H^2(AzH^2)(AzO^2)^2OH$ (*acide picramique*).

L'*o. amidophénol* $C^6H^4<^{OH\ (1)}_{AzH^2\ (2)}$ forme des cristaux incolores, fusibles à 270°, se colorant facilement en brun au contact de l'air; il se sublime à température élevée. Il contient trois atomes d'hy-

drogène remplaçables par des groupes méthyle, savoir les deux du groupe AzH^2 et celui de l'oxhydrile. Traité par le chlorure d'acétyle, il se transforme en acétylamidophénol :



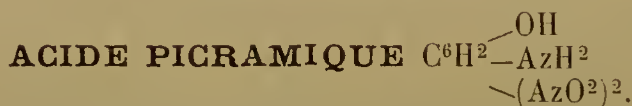
qui cristallise en lamelles fusibles à 200°. Il perd facilement une molécule d'eau et se convertit en *éthénylamidophénol :*



liquide incolore bouillant à 201°. La formation de ces anhydrides s'observe avec tous les anhydrides acides et les o. amidophénols. Elle n'a pas lieu dans les séries méta et para (Ladenburg).

Le *métamidophénol* $C^6H^4<^{OH\ (1)}_{AzH^2\ (3)}$ est un corps peu stable ; son chlorhydrate est très soluble et cristallise mal ; l'acide nitreux le convertit en résorcine.

Le *paramidophénol* cristallise en lamelles incolores, fusibles à 184° en se décomposant. Il se colore peu à peu à l'air. Une solution du chlorhydrate, versée dans une solution de chaux, donne une coloration violette qui passe au vert par agitation au contact de l'air.



826. — La réduction de l'acide picrique par le sulfhydrate d'ammoniaque fournit l'acide picramique ou dinitroamidophénol. Voici comment il convient d'opérer. On dissout l'acide picrique dans l'alcool froid, on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, et on évapore au bain-marie, puis on reprend par l'eau bouillante, et on décompose par l'acide nitrique le picramate d'ammonium. L'acide picramique se dépose au bout de quelque temps en prismes rhomboïdaux biseautés, rouge grenat. On obtient un rendement de 60 p. 100 de l'acide picrique employé (A. Girard). Il est presque insoluble dans l'eau, même bouillante, facilement soluble dans l'alcool et les acides chlorhydrique et sulfurique. Il fond à 165° et se décompose à une température plus élevée sans distiller.

L'acide azotique concentré l'oxyde et le convertit de nouveau

en acide picrique. Il forme des sels rouges, généralement plus solubles que les picrates et cristallisant bien. Le *picramate d'ammonium* $C^6H^2(AzH^2)(AzO^2)^2OAzH^4$ se dépose de sa solution alcoolique en tables rouges, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. L'ébullition avec l'eau le décompose. Le *sel de potassium* est anhydre ; il forme des tables rouges, assez solubles dans l'eau.

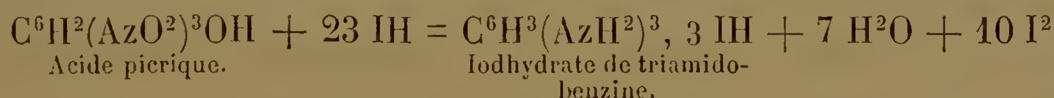
Par son groupe AzH^2, il peut jouer le rôle de base ; il s'unit en effet avec les acides concentrés en formant des sels : le *chlorhydrate* $C^6H^2(AzO^2)^2(OH)(AzH^2,HCl)$ forme des cristaux rouges, se dissociant au contact de l'air.

Lorsque l'on réduit l'acide picrique ou l'acide picramique en solution aqueuse par un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque, puis que l'on additionne la liqueur d'acide acétique, il se sépare des cristaux de *diamidonitrophénol* $C^6H^2(AzO^2)(AzH^2)^2OH$.

Celui-ci cristallise en aiguilles jaune foncé, assez solubles dans l'eau bouillante et l'éther, plus solubles dans l'alcool. Il peut encore former des sels avec les bases, mais ces sels sont peu stables. Le *diamidonitrophénate de baryum* $[C^6H^2(AzO^2)(AzH^2)^2O]^2Ba,2H^2O$ cristallise en aiguilles rouges. Il s'unit aussi avec les acides en formant des sels bien cristallisés. Le *chlorhydrate* forme des lames quadratiques verdâtres, solubles dans l'eau et l'alcool.

TRIAMIDOPHÉNOL $C^6H^2(AzH^2)^3OH$.

827. — La réduction de l'acide picrique par l'acide iodhydrique fournit de la triamidobenzine, le groupe OH étant également réduit.



$$\underset{\text{Acide picrique.}}{C^6H^2(AzO^2)^3OH} + 23\ IH = \underset{\text{Iodhydrate de triamidobenzine.}}{C^6H^3(AzH^2)^3,\ 3\ IH} + 7\ H^2O + 10\ I^2$$

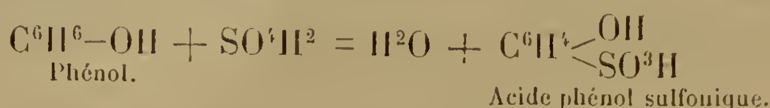
On obtient au contraire une petite quantité de triamidophénol, en opérant la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Le *chlorhydrate* cristallise en prismes incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther. Les oxydants, ou même le simple contact de l'air, le colorent en bleu. Il forme des chlorures doubles bien cristallisés avec le chlorure d'étain.

On ne peut en isoler le triamidophénol libre, cette base se décomposant dès que l'on cherche à la mettre en liberté.

ACIDES PHÉNOL SULFONIQUES.

828. — Le phénol se dissout facilement à la température ordinaire dans l'acide sulfurique, en donnant un mélange des acides ortho et para phénol sulfoniques.



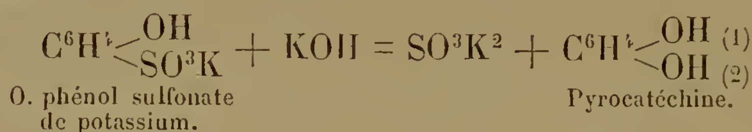
$$C^6H^6{-}OH + SO^4H^2 = H^2O + C^6H^4{<}^{OH}_{SO^3H}$$

Phénol. — Acide phénol sulfonique.

La proportion d'acide para est d'autant plus grande que la température est plus élevée, et à 110° ce dernier se forme seul. Au bout de un ou deux jours, si l'on opère à froid, on étend d'eau, on sature par l'oxyde de plomb et on filtre. La liqueur est additionnée de carbonate de potassium, filtrée de nouveau et évaporée.

Il se dépose d'abord des lamelles du sel para, puis le sel ortho cristallise en prismes (Kékulé).

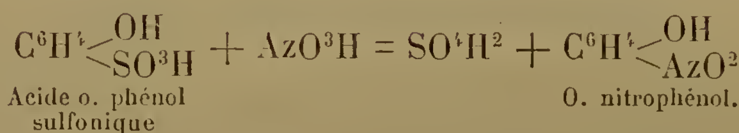
L'acide *o. phénol sulfonique* est peu stable à l'état libre; lorsque l'on le chauffe, il se transforme en acide para. Fondu avec la potasse, il fournit de la pyrocatéchine.



$$C^6H^4{<}^{OH}_{SO^3K} + KOH = SO^3K^2 + C^6H^4{<}^{OH\ (1)}_{OH\ (2)}$$

O. phénol sulfonate de potassium. — Pyrocatéchine.

Le chlore et l'acide nitrique en déplacent d'abord le groupe SO^3H, en donnant les dérivés de substitution correspondants du phénol.



$$C^6H^4{<}^{OH}_{SO^3H} + AzO^3H = SO^4H^2 + C^6H^4{<}^{OH}_{AzO^2}$$

Acide o. phénol sulfonique — O. nitrophénol.

Ce composé possède des propriétés antiseptiques plus grandes que celles du phénol, il offre de plus l'avantage d'être très soluble dans l'eau et d'être inodore. Aussi l'emploie-t-on en chirurgie comme antiseptique sous le nom d'*aseptol*.

Le *sel neutre de potassium* $C^6H^4(OH)SO^3K,2H^2O$ forme de longues aiguilles assez solubles dans l'eau. Le *sel neutre de baryum* $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Ba,2H^2O$ forme une masse cristalline très soluble.

L'acide *m. phénol sulfonique* s'obtient en chauffant à 180° le p. benzine disulfonate de potassium avec 3 parties de potasse. Dans cette réaction, il se produit une transposition moléculaire d'un des groupes SO^3H. Cet acide forme de fines aiguilles contenant deux molécules d'eau. Sa solution se colore en violet par le

perchlorure de fer. Fondu avec la potasse à 210°, il se transforme en résorcine. Le *sel de potassium* $C^6H^4(OH)SO^3K,H^2O$ cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 210°. Le *sel neutre de plomb* $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Pb,3H^2O$ cristallise en grandes tables rhombiques facilement solubles dans l'eau.

L'acide *p. phénol sulfonique*, dont nous avons indiqué plus haut la préparation, est sirupeux. Fondu avec un excès de potasse caustique, il subit la même transformation moléculaire que nous venons d'indiquer pour l'acide p. benzine disulfonique, et se convertit en résorcine.

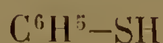
Le *sel de potassium* $C^6H^4(OH)SO^3K$ forme de petites tables hexagonales, ne fondant pas encore à 260°. Le *sel de baryum* $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Ba,3H^2O$ forme des aiguilles solubles dans 2 parties d'eau froide. Il existe également un sel basique de baryum $C^6H^4{<}{}^{SO^3}_{O}{>}Ba$, que l'on obtient en ajoutant de l'eau de baryte à une dissolution du précédent; il se précipite sous forme d'une poudre cristalline très peu soluble.

Lorsque l'on chauffe le phénol avec l'acide sulfurique fumant, on obtient des acides phénol polysulfonés. L'acide *phénol disulfonique* $C^6H^3{<}{}^{OH\ (1)}_{(SO^3H)^2\ (2,\ 4)}$ cristallise en aiguilles déliquescentes très solubles dans l'eau et l'alcool. L'acide nitrique le convertit à froid en acide picrique. Son *sel de baryum* $C^6H^3(OH(SO^3)^2Ba, 4H^2O$ cristallise en prismes orthorhombiques peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante.

L'acide *phénol trisulfonique* $C^6H^2{<}{}^{OH}_{(SO^3H)^3\ (2,\ 4,\ 6)}$ cristallise en prismes contenant trois molécules d'eau. Sa solution se colore en rouge sang par le perchlorure de fer. Son *sel de baryum* $[C^6H^2(OH)(SO^3)^3]^2Ba^3, 10H^2O$ est très peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition.

THIOPHÉNOL C^6H^5,SH.

829. — On peut, dans le phénol C^6H^5,OH, remplacer l'atome d'oxygène par du soufre. On obtient alors le *thiophénol* ou *sulfhydrate de phényle :*



$$C^6H^5{-}SH$$

qui est le point de départ de toute une série comparable à celle du phénol.

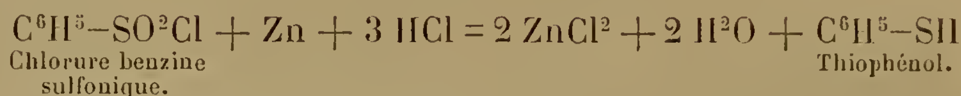
Le thiophénol peut être obtenu : par l'action du pentasulfure de phosphore sur le phénol (Kékulé); il se produit en même temps de la benzine et du sulfure de phényle;

Par l'action du chlorure de soufre sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts).



$$\underset{\text{Benzine.}}{2\,C^6H^6} + SCl^2 = S + \underset{\text{Thiophénol.}}{C^6H^5,SH} + \underset{\text{Chlorure de phényle.}}{C^6H^5Cl} + HCl$$

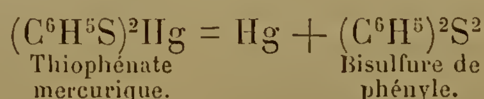
On le prépare habituellement par l'action du zinc et de l'acide chorhydrique sur une solution benzénique du chlorure benzine sulfonique.



$$\underset{\text{Chlorure benzine sulfonique.}}{C^6H^5{-}SO^2Cl} + Zn + 3\,HCl = 2\,ZnCl^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Thiophénol.}}{C^6H^5{-}SH}$$

C'est un liquide d'odeur désagréable, bouillant à 172°,5. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Il se combine avec les alcalis et les oxydes métalliques en formant les *thiophénates*. Son sel sodique forme une masse cristalline blanche, soluble dans l'alcool, se colorant à l'air. Le *thiophénate* de mercure s'obtient en traitant une solution alcoolique de thiophénol par une solution alcoolique de chlorure mercurique. Il cristallise en petites aiguilles incolores. Il se décompose quand on le chauffe en mercure et bisulfure de phényle.



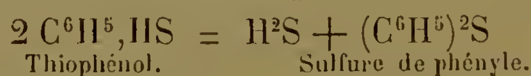
$$\underset{\text{Thiophénate mercurique.}}{(C^6H^5S)^2Hg} = Hg + \underset{\text{Bisulfure de phényle.}}{(C^6H^5)^2S^2}$$

Les agents oxydants convertissent également le thiophénol en bisulfure de phényle ; en même temps, il se produit un peu d'acide phénylsulfonique.

Dissous dans l'acide sulfurique concentré, il se colore en rouge ; lorsque l'on chauffe, la solution devient d'un beau bleu, et donne un précipité rougeâtre par addition d'eau.

SULFURE DE PHÉNYLE $(C^6H^5)^2S$.

830. — Ce composé prend naissance dans les réactions où se forme le thiophénol dont il dérive par perte d'hydrogène sulfuré.



$$\underset{\text{Thiophénol.}}{2\,C^6H^5,HS} = H^2S + \underset{\text{Sulfure de phényle.}}{(C^6H^5)^2S}$$

On le prépare en distillant par petites portions du benzine sulfonate de potassium. On rectifie le produit brut en recueillant ce

qui passe entre 290 et 300°. C'est un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 292°; sa densité est 1,119. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et la benzine. Il ne se combine pas avec les oxydes métalliques.

Les oxydants le convertissent en benzine sulfone $(C^6H^5)^2SO^2$.

Le *disulfure de phényle* $(C^6H^5)^2S^2$ s'obtient par distillation sèche du thiophénate mercurique, ainsi que par l'action de l'acide azotique sur le thiophénol. Il cristallise en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 60° en une huile jaunâtre qui reste facilement en surfusion. Il distille sans décomposition à température élevée.

L'ébullition avec l'acide azotique le convertit en acide benzine sulfonique.

DIPHÉNOLS $C^6H^4<^{OH}_{OH}$.

831. — Les diphénols peuvent être obtenus en partant des dérivés bisubstitués de la benzine, au moyen des réactions qui nous ont permis de préparer le phénol ordinaire avec les dérivés monosubstitués. Toutefois, tandis que le chlore du chlorure de phényle C^6H^5Cl ne pouvait être remplacé directement par un oxhydrile, celui des composés chlorosulfonés peut être substitué.

$$\underset{\text{M. chlorosulfonate de potassium.}}{C^6H^4<^{SO^3K}_{Cl}} + 2\,KOH = KCl + SO^3K^2 + \underset{\text{Résorcine.}}{C^6H^4<^{OH}_{OH}}$$

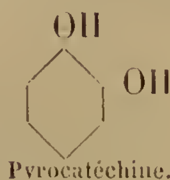
Il est encore à noter que le diphénol méta (résorcine) se produit plus facilement que ses isomères dans toutes les réactions où l'on fait intervenir la potasse en fusion. Aussi l'action de ce réactif sur les composés ortho et para donne-t-elle toujours naissance à une certaine quantité de résorcine.

Ces diphénols sont solubles dans l'eau; ils se combinent avec les alcalis, mais ces combinaisons s'oxydent facilement, au simple contact de l'air, en se colorant en brun. La plupart des réactifs agissent sur eux comme sur le phénol, en donnant d'abord un produit monosubstitué du phénol, puis un dérivé disubstitué de la benzine.

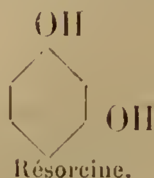
$$\underset{\text{Diphénol.}}{C^6H^4<^{OH}_{OH}} + PCl^5 = POCl^3 + \underset{\text{Chlorophénol.}}{C^6H^4<^{OH}_{Cl}} + HCl$$

$$\underset{\text{Diphénol.}}{C^6H^4<^{OH}_{OH}} + 2\,PCl^5 = 2\,POCl^3 + \underset{\text{Benzine dichlorée.}}{C^6H^4<^{Cl}_{Cl}} + 2\,HCl$$

Les diphénols peuvent exister sous trois modifications isomériques qui sont : la pyrocatéchine, la résorcine et l'hydroquinone.



Pyrocatéchine.



Résorcine.

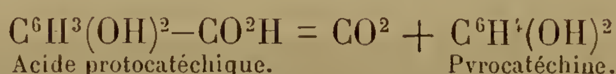


Hydroquinone.

PYROCATÉCHINE.

832. — La pyrocatéchine se rencontre en petite quantité dans certaines plantes telles que la vigne vierge, où elle provient probablement du dédoublement de substances plus complexes; on l'a aussi trouvée dans l'urine.

Elle prend naissance par distillation sèche de l'acide morintannique, de l'acide protocatéchique, d'où elle a tiré son nom.

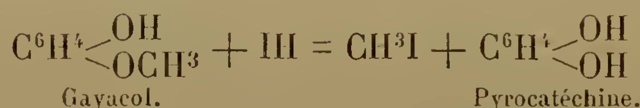


$$C^6H^3(OH)^2{-}CO^2H = CO^2 + C^6H^4(OH)^2$$

Acide protocatéchique. Pyrocatéchine.

On l'obtient par fusion d'un grand nombre de résines avec la potasse. Enfin elle se forme au moyen des composés orthobisubstitués de la benzine.

On la prépare habituellement en saponifiant par l'acide iodhydrique gazeux son éther méthylique, le gayacol, que l'on trouve dans les goudrons de bois.



$$C^6H^4{<}^{OH}_{OCH^3} + HI = CH^3I + C^6H^4{<}^{OH}_{OH}$$

Gayacol. Pyrocatéchine.

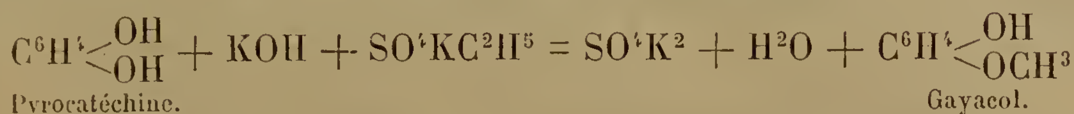
Le produit de la réaction est fractionné, puis purifié par cristallisations dans la benzine.

La pyrocatéchine cristallise en paillettes ou en petits prismes orthorhombiques fusibles à 104°, bouillant à 245°,5 et sublimables. Elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine. C'est un corps réducteur qui précipite à l'ébullition la liqueur de Fehling. Sa solution se colore en vert foncé par addition d'une solution étendue de perchlorure de fer; la coloration passe au rouge violacé par addition de soude caustique.

On peut la séparer de ses deux isomères en la précipitant par l'acétate de plomb. On obtient un précipité blanc, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, et qui peut être séché à 100° sans altération.

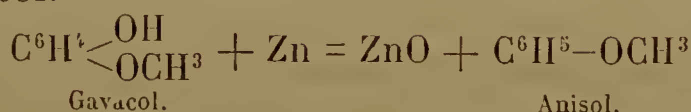
GAYACOL.

833. — Le gayacol a été retiré par Sobrero des produits de la distillation sèche de la résine de gayac. Il existe dans le goudron de bois, principalement dans celui de hêtre. Enfin on peut en faire la synthèse en chauffant à 170° de la pyrocatéchine avec de la potasse caustique et du sulfovinate de potassium.



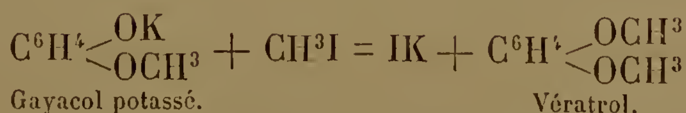
On le retire de la créosote en agitant les portions qui bouillent entre 190 et 205° avec de l'ammoniaque moyennement concentrée, puis les séchant et les fractionnant. On dissout alors les liquides passés entre 200 et 205° dans leur volume d'éther, et on ajoute une solution alcoolique concentrée de potasse; il se produit un précipité que l'on lave à l'éther, l'on fait cristalliser dans l'alcool et l'on décompose finalement par l'acide chlorhydrique (Hlasiwetz).

C'est un liquide incolore, bouillant à 200°. Sa densité à 13° est 1,17. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, les alcalis, l'acide acétique. Il se dédouble par l'action de l'acide iodhydrique en pyrocatéchine et iodure de méthyle. Les réducteurs le convertissent en anisol.

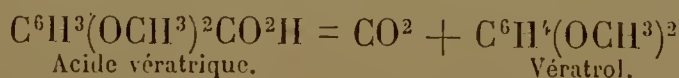


Il forme des combinaisons peu stables avec les alcalis, mais non avec l'ammoniaque. Le *sel de potassium* $C^7H^7O^2K, C^7H^8O^2, H^2O$ cristallise en prismes brillants, solubles dans l'eau et l'alcool.

Lorsque l'on chauffe cette combinaison potassique du gayacol avec de l'iodure de méthyle, on obtient la *diméthylpyrocatéchine* ou *vératrol*.



On obtient encore ce même composé par la distillation sèche de l'acide vératrique avec la chaux, de là son nom de vératrol.

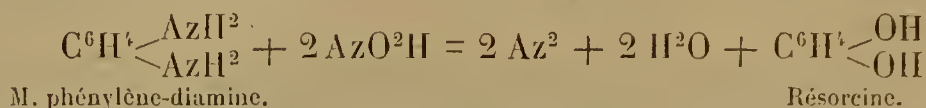


C'est un liquide bouillant à 205°, se prenant par le refroidissement en une masse cristalline fusible à + 15°. Il est insoluble dans la potasse. La pyrocatéchine donne avec le chlorure d'acé-

tyle un *diacétate* $C^6H^4(C^2H^3O^2)^2$ qui cristallise en aiguilles facilement fusibles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.



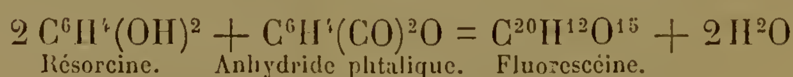
834. — La résorcine ou *métadiphénol* prend naissance dans la fusion avec la potasse des dérivés bisubstitués de la benzine, ainsi que d'un grand nombre de résines. On l'obtient encore dans l'action de l'acide nitreux sur la m. phénylène-diamine.



On la prépare industriellement de la façon suivante : on chauffe au bain-marie, pendant 2 heures, 2 parties de benzine avec 2 parties d'acide sulfurique ordinaire additionné de 1 partie d'acide sulfurique fumant (à 20/100 d'anhydride). On ajoute alors 2 parties d'acide fumant, et on chauffe à 180° pendant 12 heures. On laisse refroidir le liquide, on l'étend d'eau, on sature par le carbonate de calcium, on filtre et on évapore. La solution concentrée est précipitée par le carbonate de sodium, filtrée et évaporée. On purifie par cristallisation le benzine disulfonate de sodium qui se dépose, on le sèche et on fond avec de la soude. Le produit repris par l'eau est saturé par l'acide chlorhydrique et agité avec la benzine qui dissout la résorcine et l'abandonne par distillation. Pour l'avoir complètement pure, on la sublime ou on la fait cristalliser dans la benzine.

La résorcine forme des cristaux orthorhombiques incolores, assez solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu solubles à froid dans la benzine, très solubles à chaud. Elle fond à 100° et bout à 271°, mais se sublime facilement à une température inférieure.

Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling et se colore en violet foncé par le chlorure ferrique. Chauffée avec l'anhydride phtalique, elle s'y combine en donnant la fluorescéine.

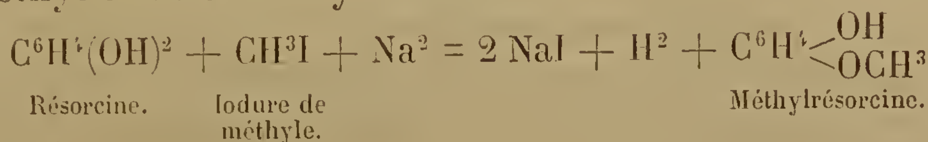


Cette réaction, qui est très sensible, sert à caractériser la résorcine. On la chauffe quelques instants avec l'anhydride phtalique, puis on dissout la masse dans une eau alcaline à laquelle elle communique une belle coloration jaune avec fluorescence verte.

La résorcine est employée à la préparation de la fluorescéine et de son dérivé tétrabromé, l'éosine. On l'a également employée en médecine comme antiseptique.

ÉTHERS DE LA RÉSORCINE.

835. — Lorsque l'on ajoute du sodium à une dissolution de résorcine dans l'iodure de méthyle, on obtient un mélange de monométhyl et de diméthyl résorcine.



$$C^6H^4(OH)^2 + CH^3I + Na^2 = 2\,NaI + H^2 + C^6H^4{<}^{OH}_{OCH^3}$$

Résorcine. Iodure de méthyle. Méthylrésorcine.

Le *dérivé monométhylé* est liquide ; il bout à 243° et n'est pas volatil avec la vapeur d'eau. Il est soluble dans une solution étendue de soude, et peut en être précipité par un acide. Cette réaction permet de le séparer de la *diméthylrésorcine* qui est insoluble dans la soude et bout à 214°.

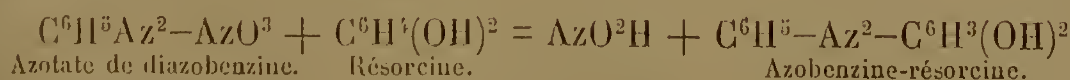
Le chlorure d'acétyle donne avec la résorcine un *diacétate* $C^6H^4(C^2H^3O^2)^2$ liquide incolore, bouillant à 278° en se décomposant partiellement.

La résorcine peut aussi former un anhydride, qui est connu sous le nom d'éther de la résorcine $(C^6H^4OH)^2O$, que l'on obtient en faisant réagir à 180° l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique concentré sur la résorcine. Le produit de la réaction est dissous dans l'alcool concentré, précipité par une solution alcoolique d'acétate de plomb, puis on décompose le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré.

L'*éther résorcinique* est une poudre rouge, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique bouillants. Il se dissout en rouge foncé dans les lessives alcalines. Fondu avec la soude caustique, il régénère la résorcine. Sa formule est probablement un multiple de celle que nous avons admise plus haut.

PRODUITS DE LA SUBSTITUTION DE LA RÉSORCINE.

836. — Lorsque l'on mélange des solutions chaudes d'azotate de diazobenzine et de résorcine, on obtient l'*azobenzine-résorcine* formée d'après l'équation :



$$C^6H^5Az^2{-}AzO^3 + C^6H^4(OH)^2 = AzO^2H + C^6H^5{-}Az^2{-}C^6H^3(OH)^2$$

Azotate de diazobenzine. Résorcine. Azobenzine-résorcine.

Ce composé forme des aiguilles rouges, fusibles à 161°, inso-

lubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, solubles dans les alcalis avec une coloration rouge. Il se forme en même temps un isomère fusible à 215°.

On obtient la *dibromorésorcine* $C^6H^2Br^2(OH)^2$ en décomposant par la potasse la tétrabromofluorescéine :

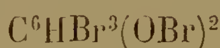


$$C^{20}H^8Br^4O^5 + 2\,KOH = C^8H^4O^4K^2 + 2\,C^6H^4Br^2O^2 + H^2O$$

Tétrabromofluorescéine. Phtalate de potassium. Dibromorésorcine.

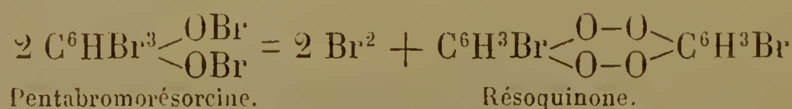
le liquide est acidifié, puis agité avec de l'éther qui abandonne la dibromorésorcine par évaporation. Elle cristallise en prismes fusibles à 94°, insolubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool et l'eau chaude.

Une solution aqueuse de résorcine précipite par l'eau de brome. Le précipité, lavé à l'eau froide, est mis à cristalliser dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de petites aiguilles de *tribromorésorcine* $C^6HBr^3(OH)^2$ fusibles à 104°. En présence d'un excès de brome, on obtient la *pentabromorésorcine :*



$$C^6HBr^3(OBr)^2$$

en gros prismes incolores, presque insolubles dans l'eau, fusibles à 113°. Ce corps se décompose à 160° en brome et *tribromorésoquinone* $C^6HBr^3O^2$, cristallisant en aiguilles jaunes, se décomposant sans fondre à 190°. Il est vraisemblable que la formule de ce dernier corps doit être doublée, et que l'on doit représenter sa formation par l'équation :



$$2\,C^6HBr^3\begin{matrix}<OBr\\ <OBr\end{matrix} = 2\,Br^2 + C^6H^3Br\begin{matrix}<O-O>\\ <O-O>\end{matrix}C^6H^3Br$$

Pentabromorésorcine. Résoquinone.

L'action de l'acide nitrique sur la résorcine fournit un acide trinitré $C^6H^3(AzO^2)^3O^2$ découvert en 1818 par Chevreul et désigné sous le nom d'*acide styphnique*. Ce même acide s'obtient par l'action de l'acide nitrique sur les gommes résines, sur le bois de santal ou le bois jaune. Pour le préparer, on dissout la résorcine dans la plus petite quantité d'eau possible à la température de 50° et on y verse 6 fois son poids d'acide azotique fumant, refroidi à 10°. La solution azotique est additionnée de 3 fois son volume d'acide sulfurique concentré et froid, puis précipitée par l'eau glacée après quelque temps de contact. La trinitrorésorcine se dépose et peut être purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante. Elle cristallise en prismes hexagonaux jaunes, fusibles à 175°, solu-

bles dans l'eau bouillante et l'alcool. Ce composé ressemble beaucoup à l'acide picrique, et détone de même quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion. Les hypochlorites alcalins le convertissent en chloropicrine.

L'*acide styphnique* joue le rôle d'acide bibasique et peut donner des sels neutres et des sels acides. Le *sel neutre de potassium* $C^6H(AzO^2)^3(OK)^2$ forme des aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau. Le *sel acide* $C^6H(AzO^2)^3(OH)(OK),H^2O$ forme de fines aiguilles jaunes perdant leur eau de cristallisation à 100°.

L'étain et l'acide chlorhydrique attaquent vivement l'acide styphnique. Par le refroidissement de la liqueur, il se dépose un chlorure double d'étain et de triamidorésorcine.



$$C^6H^3(AzH^2)^3O^2,\ 3\ HCl,\ ZnCl^2,\ H^2O.$$

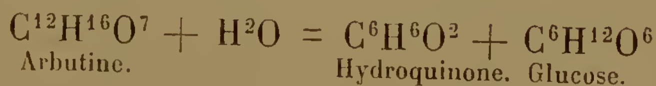
Ces cristaux, redissous dans l'eau et précipités par l'hydrogène sulfuré, abandonnent le chlorhydrate de triamidorésorcine, en gros cristaux jaunâtres, se colorant en rouge au contact de l'air. Les alcalis le décomposent, sans que l'on puisse en isoler la triamidorésorcine à l'état libre.



HYDROQUINONE $C^6H^4\begin{smallmatrix}<OH_{(1)}\\ <OH_{(4)}\end{smallmatrix}$.

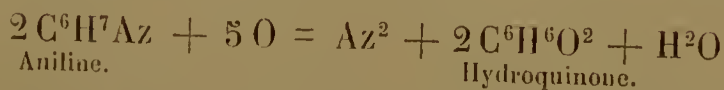
837. — L'hydroquinone est le troisième diphénol, celui de la série para. Elle a été découverte par Wöhler, parmi les produits de la distillation sèche de l'acide quinique, ainsi que par l'action des réducteurs sur la quinone. Laurent, puis Graebe, ont principalement contribué à son étude.

L'hydroquinone se forme encore dans le dédoublement de l'arbutine par hydratation :



$$\underset{\text{Arbutine.}}{C^{12}H^{16}O^7} + H^2O = \underset{\text{Hydroquinone.}}{C^6H^6O^2} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

dans la fusion avec la potasse d'un grand nombre de dérivés para bisubstitués de la benzine. Enfin, on la prépare en oxydant l'aniline au moyen du bichromate de potassium.

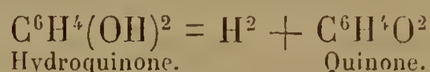


$$\underset{\text{Aniline.}}{2\,C^6H^7Az} + 5\,O = Az^2 + \underset{\text{Hydroquinone.}}{2\,C^6H^6O^2} + H^2O$$

Préparation. — A un mélange de 6 parties d'aniline, 25 parties d'eau et 8 parties d'acide sulfurique, on ajoute peu à peu en refroidissant fortement une dissolution concentrée de bichromate de sodium. Il se forme d'abord une coloration vert foncé, puis on

obtient une liqueur brune et trouble dans laquelle nagent des cristaux de quinone. On réduit le tout par un courant de gaz sulfureux, on filtre et on épuise par l'éther qui abandonne l'hydroquinone par évaporation. On obtient ainsi en hydroquinone 85 p. 100 du poids de l'aniline employée. (Nietzky.)

Propriétés. — L'hydroquinone cristallise en prismes orthorhombiques transparents, inodores, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle fond à 177°,5 et se solidifie à 165°. Elle se sublime quand on la chauffe avec précaution, mais se décompose quand on la surchauffe en quinone et hydrogène.



$$C^6H^4(OH)^2 = H^2 + C^6H^4O^2$$
Hydroquinone. Quinone.

Cette même réaction se passe en présence de la plupart des corps oxydants. On obtient en même temps une combinaison d'hydroquinone et de quinone qui est désignée sous le nom de quinhydrone, ou hydroquinone verte.

L'hydroquinone ne forme pas de combinaison définie avec les alcalis ; cependant on peut obtenir ses éthers en traitant par l'iodure de méthyle une solution d'hydroquinone dans la potasse. La *méthylhydroquinone* existe avec l'hydroquinone dans les produits d'hydratation de l'arbutine. Elle cristallise en lames fusibles à 53°, bouillant à 243°, non volatiles avec la vapeur d'eau. La *diméthylhydroquinone* forme des tables fusibles à 55°, volatiles avec la vapeur d'eau.

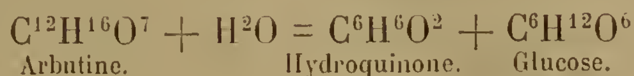
Le *diacétate* $C^6H^4(C^2H^3O)^2$ forme des aiguilles fusibles à 123°. facilement sublimables, solubles dans la benzine. L'ébullition avec l'eau le dédouble en régénérant l'hydroquinone.

L'hydroquinone est employée depuis quelque temps en photographie à cause de ses propriétés réductrices.

ARBUTINE.

838. — L'arbutine est un glucoside qui existe dans les feuilles de l'*Arbutus uva ursi*. On l'en extrait en épuisant les feuilles par l'eau bouillante, précipitant la décoction par l'acétate de plomb, filtrant, enlevant l'excès de plomb de la solution par l'hydrogène sulfuré, puis concentrant jusqu'à cristallisation. L'arbutine qui se dépose est purifiée par cristallisations dans l'eau en présence de noir animal.

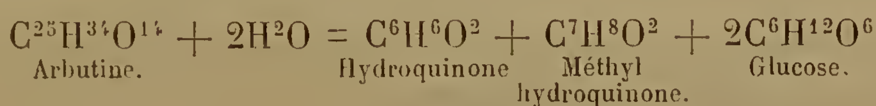
L'arbutine cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles, assez solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse se dédouble, en présence de l'émulsine, en glucose et hydroquinone (Strecker).



$$C^{12}H^{16}O^{7} + H^{2}O = C^{6}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{12}O^{6}$$

Arbutine. Hydroquinone. Glucose.

Toutefois il se produit toujours dans ce dédoublement une certaine quantité de méthylhydroquinone; aussi, Hlasiwetz et Habermann proposent-ils de représenter la formule de l'arbutine et son dédoublement de la façon suivante :



$$C^{25}H^{34}O^{14} + 2H^{2}O = C^{6}H^{6}O^{2} + C^{7}H^{8}O^{2} + 2C^{6}H^{12}O^{6}$$

Arbutine. Hydroquinone. Méthyl hydroquinone. Glucose.

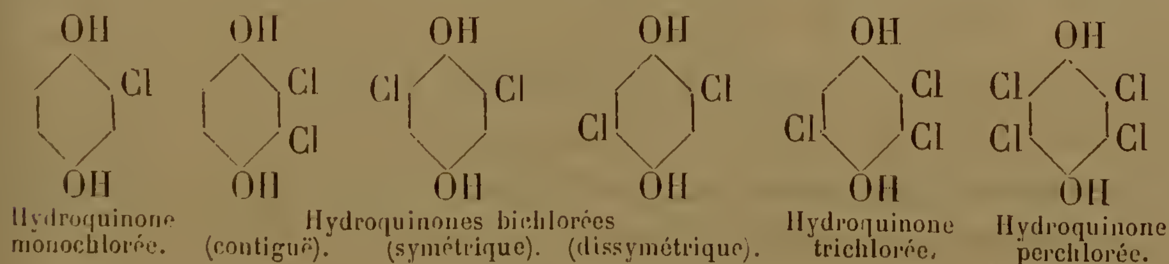
La formation de méthylhydroquinone peut tenir à la présence, à côté de l'arbutine, d'une certaine quantité de méthylarbutine.

Les solutions d'arbutine ne sont pas précipitées par le sous-acétate de plomb; le chlorure ferrique les colore en bleu. Lorsque l'on dissout l'arbutine dans l'acide azotique concentré, il se dépose par refroidissement de l'arbutine dinitrée $C^{12}H^{14}(AzO^{2})^{2}O^{7},2H^{2}O$, qui forme des aiguilles très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther.

L'arbutine renferme cinq oxhydriles remplaçables par des radicaux acides; ainsi, quand on la traite par le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoyle, elle fournit la pentacétyl ou la pentabenzoylarbutine.

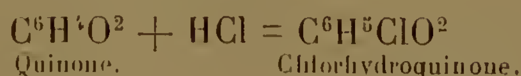
PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'HYDROQUINONE.

839. — Les dérivés de substitution de l'hydroquinone s'obtiennent en réduisant par l'acide sulfureux les composés correspondants de la quinone. Il est à remarquer que les dérivés tri et tétrasubstitués n'existent que sous une seule modification isomérique. Seuls les dérivés bisubstitués présentent trois isomères :



Hydroquinone monochlorée. Hydroquinones bichlorées (contiguë). (symétrique). (dissymétrique). Hydroquinone trichlorée. Hydroquinone perchlorée.

L'*hydroquinone monochlorée* s'obtient par union directe de l'acide chlorhydrique et de la quinone :



$$C^{6}H^{4}O^{2} + HCl = C^{6}H^{5}ClO^{2}$$

Quinone. Chlorhydroquinone.

ou par réduction de la quinone monochlorée. Elle cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 106°, bouillant sans décomposition à 263°. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans le chloroforme froid. La *dichlorhydroquinone symétrique* s'obtient par réduction de la dichloroquinone correspondante. Elle fond à 157°.

La *dichlorhydroquinone dissymétrique* se prépare en traitant par l'acide chlorhydrique une dissolution de quinone monochlorée. Elle forme de longues aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante. Elle fond à 157°.

La *trichlorhydroquinone* prend naissance dans la réduction du chloranile, ou quinone perchlorée.



$$C^6O^2Cl^4 + 2\,H^2 = HCl + C^6H^3Cl^3O^2$$
Chloranile. Trichlorhydroquinone.

On fait digérer pendant une heure du chloranile pulvérisé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore blanc ($\frac{1}{10}$ du poids du chloranile). Il se produit en même temps de l'hydroquinone tétrachlorée. On filtre, on lave le précipité avec un peu d'eau froide, et on l'épuise par l'eau bouillante. La trichlorhydroquinone se dissout et cristallise par refroidissement, tandis que le dérivé tétrachloré reste insoluble.

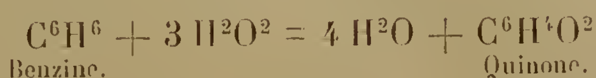
Elle cristallise en gros cristaux bruns, fusibles à 134°, peu solubles dans l'eau froide, fondant sous l'eau bouillante, puis s'y dissolvant. La *tétrachlorhydroquinone* forme des lames nacrées insolubles dans l'eau même bouillante, solubles dans l'alcool et l'éther. Elle se sublime sans fondre à 220°.

QUINONE $C^6H^4O^2$.

840. — Ce corps singulier se rattache à l'hydroquinone dont il constitue le produit d'oxydation. La conversion de l'hydroquinone en quinone et réciproquement se fait très simplement et quantitativement; aussi doit-on attribuer à la quinone une constitution voisine de celle de l'hydroquinone. Comme d'autre part ses réactions nous montrent qu'elle ne contient pas d'oxhydrile, on doit admettre pour la quinone la formule :



La quinone a été obtenue par Woskresensky dans l'oxydation de l'acide quinique au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. Elle se produit quand on traite la benzine en solution sulfurique par l'eau oxygénée (M. Hanriot).



$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + 3\,H^2O^2 = 4\,H^2O + \underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4O^2}$$

Mais on l'obtient le plus aisément en traitant par le bichromate de potassium une solution aqueuse d'hydroquinone, et épuisant le liquide par l'éther. Le produit d'évaporation de l'éther est sublimé.

La quinone forme de longues aiguilles brillantes, jaune d'or, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 115°,7. Elle se sublime dès la température ordinaire en émettant des vapeurs très irritantes. L'acide sulfureux la convertit facilement en hydroquinone.

La quinone s'unit avec les phénols mono ou polyatomiques. Avec le phénol, on obtient la *phénoquinone* $C^6H^4 <^{O-OC^6H^5}_{O-OC^6H^5}$ qui s'obtient également par oxydation du phénol au moyen de l'acide chromique, et forme des aiguilles rouges, très volatiles, fusibles à 71°, se colorant en bleu par la potasse, et en vert par l'ammoniaque. L'*hydroquinone* et la *quinone* se combinent également ensemble en donnant la *quinhydrone* ou *hydroquinone verte* $C^6H^4 <^{O-O-C^6H^4OH}_{O-O-C^6H^4OH}$. On l'obtient aussi par réduction partielle de la quinone, ou par oxydation incomplète de l'hydroquinone.

Elle cristallise en cristaux verts, très brillants, d'une odeur faible, facilement fusibles en se sublimant partiellement, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool. Les réducteurs la convertissent en hydroquinone, et les oxydants en quinone.

QUINONES CHLORÉES.

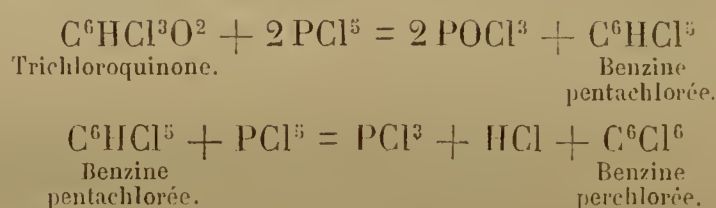
841. — Les diverses quinones chlorées ont été obtenues, soit par l'action directe du chlore sur la quinone, soit par distillation de l'acide quinique avec un mélange capable de dégager du chlore. On les obtient également en traitant le phénol par l'acide chlorhydrique et ajoutant peu à peu du chlorate de potassium.

La *quinone monochlorée* $C^6H^3ClO^2$ forme de longues aiguilles

jaunes, solubles dans l'eau bouillante et surtout dans l'éther. Elle fond à 100°.

La *quinone bichlorée* $C^6H^2Cl^2O^2$ s'obtient en grande quantité par l'action de l'anhydride chloreux sur la benzine. Elle forme des prismes clinorhombiques fusibles à 150°, insolubles dans l'eau et dans l'alcool froids.

La *quinone trichlorée* $C^6HCl^3O^2$ est le produit principal de l'action du chlore sur la quinone. Elle est toujours mélangée de quinone perchlorée. Elle forme de petits prismes jaunes, fusibles à 164°, entièrement insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans l'éther. Le perchlorure de phosphore la convertit d'abord en benzine pentachlorée, puis en benzine perchlorée (Graebe).



$$\underset{\text{Trichloroquinone.}}{C^6HCl^3O^2} + 2\,PCl^5 = 2\,POCl^3 + \underset{\text{Benzine pentachlorée.}}{C^6HCl^5}$$

$$\underset{\text{Benzine pentachlorée.}}{C^6HCl^5} + PCl^5 = PCl^3 + HCl + \underset{\text{Benzine perchlorée.}}{C^6Cl^6}$$

La *quinone perchlorée* ou *chloranile* $C^6Cl^4O^2$ s'obtient dans l'action du chlore ou d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique sur un grand nombre de matières organiques, telles que le phénol, l'aniline, l'indigo, etc. On prépare le chloranile en dissolvant à chaud le phénol dans l'acide sulfurique, neutralisant par la chaux, et séparant l'acide paraphénolsulfonique formé. Cet acide est dissous dans l'acide chlorhydrique, et additionné peu à peu de chlorate de potassium, en chauffant légèrement à la fin de l'opération. Lorsque le précipité n'augmente plus, on le lave à l'eau et à l'alcool, et on le fait cristalliser dans la benzine bouillante.

Le chloranile forme des paillettes nacrées jaune pâle, se sublimant sans fondre. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool froids, peu soluble dans l'éther. Le perchlorure de phosphore le convertit en benzine perchlorée C^6Cl^6.

Il se dissout dans la potasse en solution étendue en donnant du chloranilate de potassium (Erdmann).



$$\underset{\text{Chloranile.}}{C^6Cl^4O^2} + 4\,KOH = 2\,KCl + 2\,H^2O + \underset{\text{Chloranilate de potassium.}}{C^6Cl^2(OK)^2O^2}$$

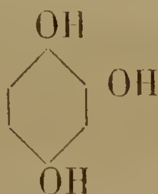
Le chloranile est un oxydant énergique, employé dans la préparation d'un certain nombre de matières colorantes.

A ces composés chlorés se rattache une série absolument semblable de composés bromés et nitrés, qui offrent des réactions analogues.

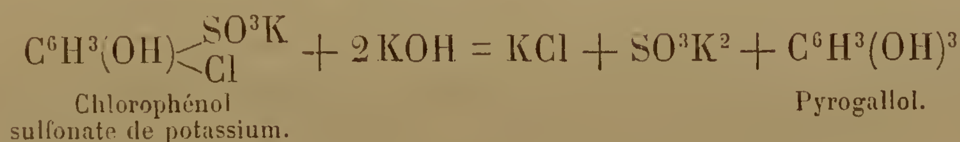
TRIPHÉNOLS.

842. — Les triphénols $C^6H^3(OH)^3$ peuvent exister sous trois modifications isomériques; en réalité on en a décrit 5. Il est vraisemblable que certains de ses corps se confondront entre eux lorsqu'on les aura préparés en plus grande quantité et que leurs propriétés seront mieux connues.

Le plus important de ces composés est le *pyrogallol* ou *acide pyrogallique*, dont la constitution est représentée par le schéma :



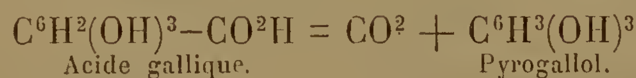
Ce pyrogallol se forme dans l'oxydation directe du phénol au moyen de l'eau oxygénée. On l'obtient également en dissolvant le p. chlorophénol dans l'acide sulfurique, et fondant avec la potasse l'acide sulfoné ainsi obtenu :



$$C^6H^3(OH)<^{SO^3K}_{Cl} + 2KOH = KCl + SO^3K^2 + C^6H^3(OH)^3$$

Chlorophénol sulfonate de potassium. — Pyrogallol.

Il se produit dans la distillation sèche de l'acide gallique.

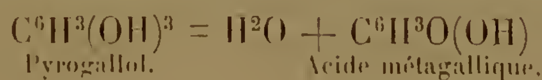


$$C^6H^2(OH)^3-CO^2H = CO^2 + C^6H^3(OH)^3$$

Acide gallique. — Pyrogallol.

Le meilleur procédé de préparation consiste à chauffer pendant une demi-heure à 200° l'acide gallique avec 3 fois son poids d'eau dans un autoclave dont on remplace la rondelle de plomb par une rondelle de carton. De cette façon l'acide carbonique peut diffuser et la pression ne devient pas trop considérable. Le produit de la réaction est purifié par cristallisation dans l'eau après décoloration par le noir animal, puis distillation dans le vide (de Luynes et Espérandieu).

Le pyrogallol cristallise en aiguilles blanches nacrées, très amères, fusibles vers 115°, bouillant à 210°. Sublimé brusquement, il perd de l'eau et se convertit en acide métagallique.



$$C^6H^3(OH)^3 = H^2O + C^6H^3O(OH)$$

Pyrogallol. — Acide métagallique.

Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse brunit rapidement en absorbant l'oxygène de l'air. La réaction est surtout très rapide en présence des alcalis, et est souvent utilisée pour le dosage de l'oxygène. Toutefois, il se dégage un peu d'oxyde de carbone dont il faut tenir compte dans une analyse précise.

C'est un réducteur puissant; il ramène à l'état métallique les sels d'or et d'argent. Il précipite les sels ferreux en blanc, mais en présence de l'air, ou si le sel ferreux contient des traces de sels ferriques, il produit une belle coloration bleue, qui vire au rouge en présence d'un excès de sel ferrique.

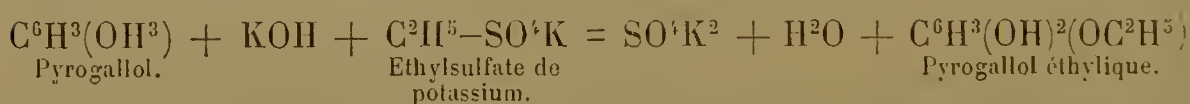
Le pyrogallol est un antiseptique puissant, mais il est en même temps très vénéneux, aussi son emploi médical est-il assez limité. Son pouvoir réducteur le fait utiliser en photographie.

ÉTHERS DU PYROGALLOL.

843. — Le pyrogallol s'unit avec les alcalis, mais ces combinaisons sont tellement oxydables que l'on ne peut les isoler. De Luynes a cependant préparé le *pyrogallate d'ammonium* $C^6H^5O^3AzH^4$ en saturant de gaz ammoniac une solution éthérée de pyrogallol. Il se dépose en cristaux incolores.

Au contraire, les éthers du pyrogallol sont stables et on les obtient en chauffant une solution potassique de pyrogallol avec l'éther iodhydrique ou sulfurique de l'alcool à éthérifier.

Pour préparer les pyrogallols éthyliques, on chauffe à 100° pendant 24 heures un mélange de pyrogallol, d'éthylsulfate de potassium, de potasse et d'alcool.



$$C^6H^3(OH^3) + KOH + C^2H^5{-}SO^4K = SO^4K^2 + H^2O + C^6H^3(OH)^2(OC^2H^5)$$

Pyrogallol. — Ethylsulfate de potassium. — Pyrogallol éthylique.

Il se produit simultanément les éthers mono, di et triéthyliques. Pour les isoler, on sature le produit par l'acide chlorhydrique, on distille l'alcool, et on épuise par l'éther, qui laisse par évaporation une huile brune que l'on lave à l'eau pour dissoudre le pyrogallol inattaqué, puis à la soude faible dans laquelle le pyrogallol triéthylique est insoluble. Enfin on décompose la solution sodique par un acide, et on sépare les éthers mono et diéthyliques par précipitation fractionnée.

Le *pyrogallol monoéthylique* $C^6H^3(OH)^2(OC^2H^5)$ forme des

aiguilles blanches fusibles à 95°, volatiles avec la vapeur d'eau, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sa solution alcaline brunit au contact de l'air.

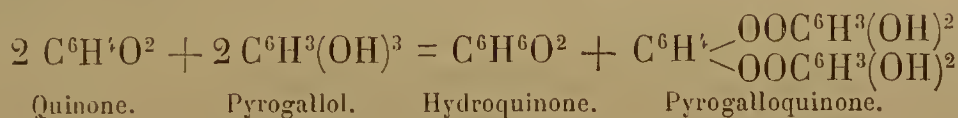
Le *pyrogallol diéthylique* $C^6H^3(OH)(OC^2H^5)^2$ ressemble au précédent; il fond à 79° et bout à 202°.

Le *pyrogallol triéthylique* $C^6H^3(OC^2H^5)^3$ cristallise en belles aiguilles incolores, fusibles à 39°, distillant sans altération. Il est insoluble dans l'eau et dans les lessives alcalines, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

Lorsque l'on dissout le pyrogallol dans le chlorure d'acétyle, on obtient le *triacétylpyrogallol* $C^6H^3(C^2H^3O^2)^3$ qui cristallise en paillettes incolores, sublimables, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool. Le sulfate ferreux ni le chlorure ferrique ne le colorent.

PYROGALLOQUINONE.

La quinone s'unit avec le pyrogallol comme avec tous les phénols :



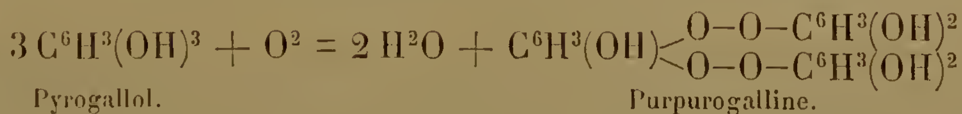
$$2\,C^6H^4O^2 + 2\,C^6H^3(OH)^3 = C^6H^6O^2 + C^6H^4{<}^{OOC^6H^3(OH)^2}_{OOC^6H^3(OH)^2}$$

Quinone. Pyrogallol. Hydroquinone. Pyrogalloquinone.

lorsque l'on mélange les solutions aqueuses de ces deux corps. La *pyrogalloquinone* cristallise en aiguilles rouges, sublimables à 200° sans fusion préalable; elle est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool.

PURPUROGALLINE.

844. — Le pyrogallol renferme deux oxhydriles en situation para. Il pourrait donc donner naissance par oxydation à une quinone. Ce composé est inconnu, mais on connaît sa combinaison avec un excès de pyrogallol, combinaison comparable à la pyrogalloquinone. Ce corps, que l'on appelle la *purpurogalline*, prend naissance par l'action des oxydants sur le pyrogallol.



$$3\,C^6H^3(OH)^3 + O^2 = 2\,H^2O + C^6H^3(OH){<}^{O-O-C^6H^3(OH)^2}_{O-O-C^6H^3(OH)^2}$$

Pyrogallol. Purpurogalline.

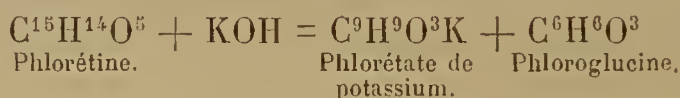
Le meilleur mode de préparation consiste à traiter une solution aqueuse de pyrogallol par l'acide sulfurique et le permanganate de potassium, puis à sublimer le précipité qui se forme.

La purpurogalline forme des aiguilles rouges, presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, le chloroforme et la

benzine, assez oxydables à l'air. Elle fond au-dessus de 220° et peut être sublimée. Elle se dissout dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, et est précipitée de cette solution par un excès d'eau. L'acide nitrique la convertit en acide picrique.

PHLOROGLUCINE.

845. — Ce composé, isomère avec le pyrogallol, prend naissance dans de nombreuses réactions. Il se produit dans l'action de la potasse fondante sur le sang-dragon, la gomme-gutte, un certain nombre de tannins, etc. On le prépare habituellement par le dédoublement de la phlorétine.

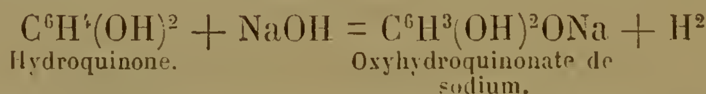


$$\underset{\text{Phlorétine.}}{C^{15}H^{14}O^{5}} + KOH = \underset{\text{Phlorétate de potassium.}}{C^{9}H^{9}O^{3}K} + \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^{6}H^{6}O^{3}}$$

On fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant ascendant 1 partie de phlorétine avec 7 parties $\frac{1}{2}$ d'une solution de potasse d'une densité 1,2. On neutralise par l'acide sulfurique, puis on ajoute du carbonate de sodium qui sature l'acide phlorétique sans se combiner avec la phloroglucine, et on agite avec l'éther.

La phloroglucine forme des cristaux orthorhombiques, contenant deux molécules d'eau, et s'effleurisant à l'air. Ils fondent à 220° et sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse se colore en violet foncé par le chlorure ferrique. L'oxychlorure de phosphore la convertit en un anhydride, le *phloroglucide* $C^{12}H^{10}O^{5}$.

Le troisième triphénol de la benzine est l'*oxyhydroquinone* $C^{6}H^{3}(OH)^{3}$ (1,2,4) que l'on obtient en fondant pendant 20 à 25 minutes de l'hydroquinone avec 10 fois son poids de soude caustique.



$$\underset{\text{Hydroquinone.}}{C^{6}H^{4}(OH)^{2}} + NaOH = \underset{\text{Oxyhydroquinonate de sodium.}}{C^{6}H^{3}(OH)^{2}ONa} + H^{2}$$

Le produit de la réaction, redissous dans l'eau et précipité par l'acide sulfurique, est épuisé par l'éther. Celui-ci laisse par évaporation le triphénol impur. On le redissout dans l'eau et on le purifie par précipitation fractionnée au moyen de l'acétate de plomb.

L'oxyhydroquinone cristallise en lamelles fusibles à 140°,5 distillant dans un courant de vapeur d'eau. Elle est soluble dans l'eau,

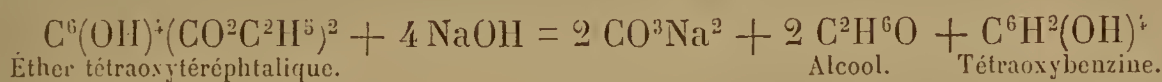
l'alcool et l'éther, peu soluble dans le chloroforme. Le brome la convertit en tribromoxyquinone $C^6Br^3(OH)^3$.

On connaît en outre deux autres trioxybenzines, l'*œnoglucine*, et la *phénoglucine*, obtenues en fondant avec la potasse la matière colorante du vin. L'œnoglucine cristallise en lames renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation ; elle fond à 280°, est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

La *phénoglucine* $C^6H^6O^3,2H^2O$ s'obtient en fondant du phénol avec la soude caustique. Elle cristallise en grands prismes fusibles à 200°, ne donnant avec le chlorure ferrique qu'une faible coloration violette.

TÉTRAOXYBENZINE.

846. — L'acide tétraoxytéréphtalique se dédouble quand on chauffe son éther avec une lessive étendue de soude, d'après l'équation :



$$\underset{\text{Éther tétraoxytéréphtalique.}}{C^6(OH)^4(CO^2C^2H^5)^2} + 4\,NaOH = 2\,CO^3Na^2 + \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^2H^6O} + \underset{\text{Tétraoxybenzine.}}{C^6H^2(OH)^4}$$

Comme, dans l'acide téréphtalique, les deux carboxyles sont en position para, la tétraoxybenzine ne peut avoir pour constitution que



Elle cristallise en petites aiguilles jaunes fusibles à 148°, peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les oxydants la convertissent en *dioxyquinone* $C^6H^2O^2\ (OH)^2$.

On ne connaît pas les deux autres tétraoxybenzines prévues par la théorie, mais les dérivés dichlorés ou dibromés de la quinone peuvent être envisagés comme leurs éthers.

ACIDE CHLORANILIQUE $C^6Cl^2O^2(OH)^2$.

847. — Le chloranile humecté d'alcool se dissout dans la potasse étendue (4 0/0) chauffée à 50°. La liqueur se colore en rouge ; on la filtre et on l'additionne de potasse concentrée, puis on la laisse refroidir. Il se sépare de beaux prismes rouges de chloranilate de potassium, $C^6Cl^2O^4K^2,H^2O$, solubles dans l'eau, mais insolubles dans un excès de potasse caustique. L'acide sulfurique en précipite l'*acide chloranilique* libre $C^6Cl^2O^2(OH)^2.H^2O$

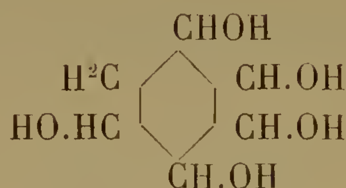
qui cristallise en paillettes micacées rouges, perdant leur molécule d'eau à 115°, et se sublimant sans fondre. Il est soluble dans l'eau et sa solution est violette.

Le chloranile se dissout également dans l'ammoniaque en donnant l'*acide chloranilamique* $C^6Cl^2O^2<\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}$ en aiguilles noires, à reflets métalliques et la chloranilamide $C^6Cl^2O^2(AzH^2)^2$.

L'acide chloranilique peut être envisagé comme le dérivé dichloré de la dioxydiquinone, se rattachant à un phénol tétratomique $C^6H^2(OH)^4$. Soumis à l'action des réducteurs, il donne le dérivé dichloré de ce phénol $C^6Cl^2(OH)^4$ qui cristallise en longues aiguilles très altérables. On ne peut leur enlever le chlore pour obtenir le phénol correspondant.

QUERCITE.

848. — On ne connaît pas de phénol pentatomique $C^6H(OH)^5$; mais on peut y rattacher la *quercite* $C^6H^{12}O^5$ qui paraît être son produit hexahydrogéné.

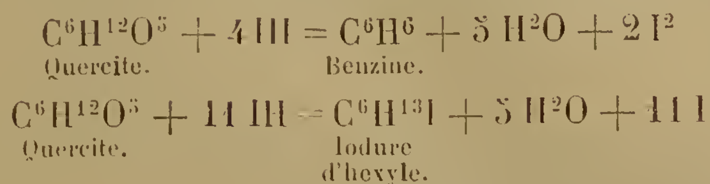


La quercite a été découverte par Braconnot. Comme l'inosite, elle a été longtemps considérée comme un sucre ; mais sa facile transformation en benzine ou en quinone nous conduit à adopter la formule que nous avons indiquée.

On la prépare en épuisant par l'eau froide les glands décortiqués et concassés ; on concentre la solution par la distillation dans le vide, on la fait fermenter par la levure de bière pour détruire un sucre fermentescible qui s'y trouve mélangé, puis on précipite la solution par le sous-acétate de plomb. La liqueur filtrée, débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, laisse déposer la quercite quand on la concentre. Enfin, on la purifie par cristallisation dans l'alcool faible ou l'acide chlorhydrique étendu. La quercite cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 222°, se sublimant vers 235°. Elle est assez soluble dans l'eau et l'alcool étendu ; ses solutions sont dextrogyres : $\alpha_D + 24°,16'$.

Chauffé brusquement, elle fournit des anhydrides, de l'hydro-

quinone, de la quinone et du pyrogallol. L'acide iodhydrique concentré la convertit en benzine et en iodure d'hexyle (Prunier).



$$\underset{\text{Quercite.}}{C^6H^{12}O^5} + 4\,HI = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + 5\,H^2O + 2\,I^2$$

$$\underset{\text{Quercite.}}{C^6H^{12}O^5} + 11\,HI = \underset{\text{Iodure d'hexyle.}}{C^6H^{13}I} + 5\,H^2O + 11\,I$$

Les acides concentrés transforment la quercite en éthers :

La *quercite monochlorhydrique* $C^6H^{11}O^4Cl$ forme des prismes blancs fusibles à 198°, solubles dans l'éther ; la *quercite trichlorhydrique* $C^6H^9O^2Cl^3$ fond à 155° ; l'*éther pentachlorhydrique* $C^6H^7Cl^5$ fond à 102°.

L'acide sulfurique concentré la dissout et donne un acide sulfoconjugué ; l'acide azotique la transforme en *éther pentanitrique* $C^6H^7(AzO^3)^5$, en flocons blancs qui détonent sans fondre. La quercite forme des anhydrides. L'*éther de la quercite*



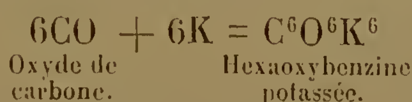
$$C^6H^{11}O^4{-}O{-}C^6H^{11}O^4$$

prend naissance lorsque l'on sublime lentement la quercite vers 240°. Il forme des cristaux déliquescents, fusibles à 228°, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

La *quercitane* $C^6H^{10}O^4$ se forme par distillation sèche de la quercite. On l'obtient plus aisément pure en saponifiant la quercitane monochlorhydrique. C'est un corps amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. La *quercitane monochlorhydrique* $C^6H^9ClO^3$ existe dans les eaux mères de la préparation des éthers chlorhydriques de la quercite et peut en être retirée. Elle est incristallisable (Prunier).

HEXAOXYBENZINE $C^6(OH)^6$.

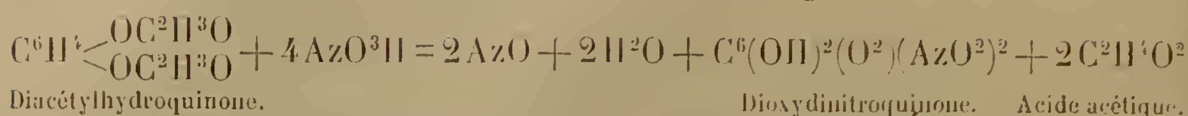
849. — L'hexaoxybenzine est le seul phénol hexatomique que l'on connaisse. Son sel de potassium se produit dans l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium (Gmelin).



$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{6CO} + 6K = \underset{\text{Hexaoxybenzine potassée.}}{C^6O^6K^6}$$

Nietzky et Benckiser en ont réalisé la synthèse en partant de l'hydroquinone et en ont établi la constitution (*Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 666).

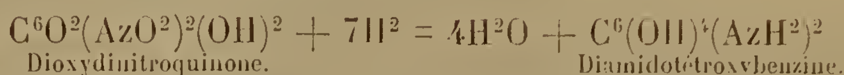
La diacétylhydroquinone $C^6H^4(OC^2H^3O)^2$ se dissout dans l'acide nitrique fumant en donnant la *dioxydinitroquinone*.



$$C^6H^4{<}^{OC^2H^3O}_{OC^2H^3O} + 4AzO^3H = 2AzO + 2H^2O + C^6(OH)^2(O^2)(AzO^2)^2 + 2C^2H^4O^2$$

Diacétylhydroquinone. Dioxydinitroquinone. Acide acétique.

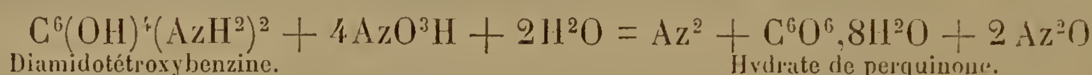
Ce corps, traité par le chlorure stanneux, puis le zinc, se convertit en diamidotétroxybenzine :



$$C^6O^2(AzO^2)^2(OH)^2 + 7H^2 = 4H^2O + C^6(OH)^4(AzH^2)^2$$

Dioxydinitroquinone. Diamidotétroxybenzine.

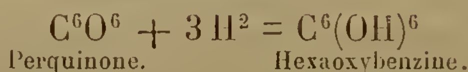
que l'acide azotique convertit en *hydrate de perquinone*.



$$C^6(OH)^4(AzH^2)^2 + 4AzO^3H + 2H^2O = Az^2 + C^6O^6,8H^2O + 2Az^2O$$

Diamidotétroxybenzine. Hydrate de perquinone.

Cet hydrate de perquinone, traité par le chlorure stanneux, se convertit en *hexaoxybenzine*.



$$C^6O^6 + 3H^2 = C^6(OH)^6$$

Perquinone. Hexaoxybenzine.

Celle-ci cristallise en longues aiguilles peu solubles. L'anhydride acétique la transforme en un *hexacétate* $C^6(OC^2H^3O)^6$ fusible à 203°. L'acide azotique la convertit en hydrate de perquinone. L'oxydation moins énergique produite par l'action de l'air sur une solution de ce corps dans le carbonate de sodium la convertit en *tétraoxyquinone* $C^6O^2(OH)^4$.

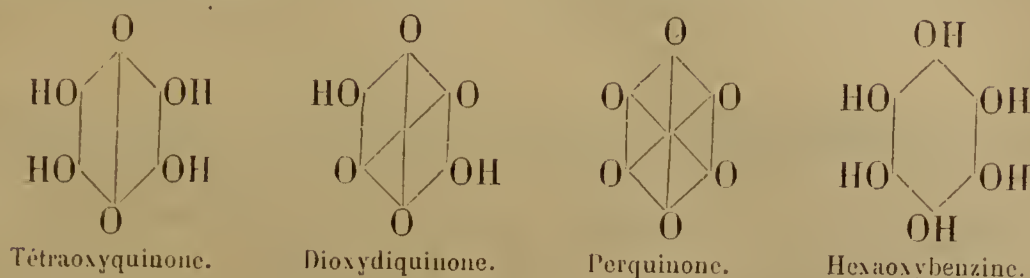
L'action de l'acide sulfureux sur la perquinone fournit la *dioxydiquinone* $C^6(O^4)(OH)^2$ ou *acide rhodizonique* dont le sel de soude forme de belles aiguilles à reflet violet.

Ce composé est identique avec le rhodizonate de sodium décrit autrefois par Liebig et Brodie et que l'on prépare de la façon suivante :

On fait passer un courant d'oxyde de carbone bien sec sur du potassium chauffé dans un tube à combustion. On laisse refroidir le tube, et on le remplit d'alcool qui détruit le potassium inattaqué. Le résidu a pour formule $C^6O^6K^6$. Traité par l'anhydride acétique, il donne l'hexacétyloxybenzine $C^6(C^2H^3O^2)^6$ que nous avons décrite plus haut. L'acide chlorhydrique concentré le convertit de même en hexaoxybenzine.

Lorsqu'on lave ce sel de potassium à l'alcool, puis qu'on le dissout dans la potasse caustique, on obtient le sel de potassium de la tétraoxyquinone, qui, au contact de l'air, laisse déposer des aiguilles rouges de rhodizonate de potassium $C^6O^2(OH)^2(OK)^2$.

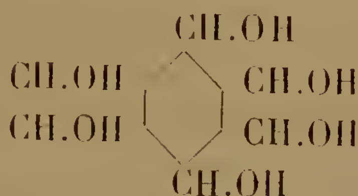
On peut donc, en partant de l'oxyde de carbone et du potassium, obtenir par synthèse totale toute cette série de composés, que l'on est conduit à représenter par les formules :



Lorsque l'on évapore au contact de l'air des solutions alcalines d'acide rhodizonique, il se dégage de l'acide carbonique, et on obtient du *croconate de potassium* $C^5O^5K^2$ (ou un multiple). Ce composé n'appartient plus à la série de l'hexaoxybenzine et ne peut plus la reproduire par hydrogénation.

INOSITE $C^6H^{12}O^6,2H^2O$.

850. — L'inosite $C^6H^{12}O^6$, isomérique avec les glucoses et longtemps confondue avec eux, a été découverte en 1850 par Scherer dans le liquide musculaire. Elle a été, depuis, retrouvée dans le règne végétal par Wohl et Marmé. Enfin M. Maquenne a montré récemment que l'on devait l'envisager comme l'hexahydrohexaoxybenzine.



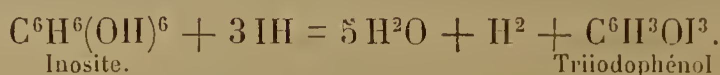
Scherer retirait l'inosite de la chair musculaire ou du bouillon Liebig, en coagulant à chaud le liquide après addition d'acide acétique, précipitant les impuretés par l'acétate de plomb, puis l'inosite par le sous-acétate. Le précipité, lavé à l'eau, est décomposé par l'acide sulfhydrique, la liqueur est concentrée et le résidu purifié par cristallisations dans l'alcool.

Tanret et Villiers, puis Maquenne ont proposé d'extraire l'inosite des feuilles sèches du noyer qui en renferment environ 3 p. 1000, et voici le procédé le plus avantageux. On épuise méthodiquement les feuilles de noyer par 4 fois leur poids d'eau, on précipite à l'ébullition le liquide par un lait de chaux, on filtre et on ajoute de l'acétate neutre de plomb. Le liquide, débarrassé du précipité, est additionné de sous-acétate de plomb

ammoniacal, et l'inosite plombique obtenue, décomposée par l'hydrogène sulfuré, laisse l'inosite mélangée de matières gommeuses. On la redissout dans une petite quantité d'eau bouillante, on ajoute $\frac{1}{20}$ d'acide nitrique, et on la précipite par l'alcool éthéré.

L'inosite cristallise en tables orthorhombiques renfermant deux molécules d'eau, fusibles à 224°, bouillant dans le vide à 319°, se décomposant avant l'ébullition à la pression ordinaire. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle ne dévie pas la lumière polarisée.

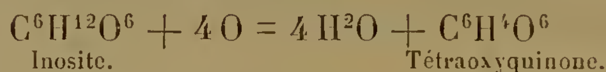
L'acide iodhydrique concentré convertit l'inosite en triiodophénol.



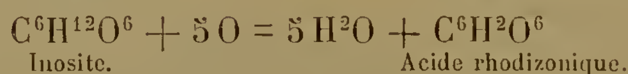
$$\underset{\text{Inosite.}}{C^6H^6(OH)^6} + 3\,IH = 5\,H^2O + H^2 + \underset{\text{Triiodophénol}}{C^6H^3OI^3}.$$

L'acide azotique concentré convertit l'inosite en *inosite hexanitrique* $C^6H^6(AzO^3)^6$ qui cristallise en rhomboèdres fusibles à 120° détonant par le choc.

A la température de 100°, l'acide azotique la transforme en tétraoxyquinone et acide rhodizonique.



$$\underset{\text{Inosite.}}{C^6H^{12}O^6} + 4\,O = 4\,H^2O + \underset{\text{Tétraoxyquinone.}}{C^6H^4O^6}$$



$$\underset{\text{Inosite.}}{C^6H^{12}O^6} + 5\,O = 5\,H^2O + \underset{\text{Acide rhodizonique.}}{C^6H^2O^6}$$

Cette réaction de l'inosite fournit un procédé commode pour la caractériser. On évapore la substance où on la recherche avec quelques gouttes d'acide azotique, et on humecte le résidu sec avec de l'ammoniaque et du chlorure de calcium qui donne une belle coloration brun rose. Cette réaction est souvent désignée sous le nom de réaction de Scherer.

ÉTHER DE L'INOSITE.

851. — L'inosite renfermant 6 oxhydriles peut donner naissance à des éthers par l'action des acides ou des chlorures d'acides ; toutefois, le trichlorure ni le perchlorure de phosphore ne peuvent la convertir en hexachlorure de benzine.

On obtient l'*inosite hexacétique* $C^6H^6(OC^2H^3O)^6$ en chauffant en tubes scellés l'inosite avec du chlorure ou de l'anhydride acétiques. Cet éther est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool qui

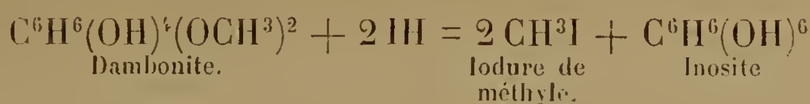
le dépose en lamelles fusibles à 212°, bouillant à 234° dans le vide.

L'*inosite hexabenzoïque* $C^6H^6(OC^7H^5O)^6$ s'obtient de même. Elle fond à 258° et se décompose à une température plus élevée.

DAMBONITE $C^6H^6(OH)^4(OCH^3)^2$.

Le caoutchouc du Gabon renferme une substance désignée par A. Girard sous le nom de *dambonite* et qui est un éther diméthylique de l'inosite. L'extraction de la dambonite s'opère en sublimant ce caoutchouc et faisant recristalliser dans l'alcool le produit obtenu.

Elle cristallise en aiguilles fusibles vers 190°, se sublimant sans décomposition à 210°. Elle est très soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool. Les alcalis ne l'attaquent pas, mais l'acide iodhydrique concentré la transforme en iodure de méthyle et inosite.



$$\underset{\text{Dambonite.}}{C^6H^6(OH)^4(OCH^3)^2} + 2\,HI = \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\,CH^3I} + \underset{\text{Inosite}}{C^6H^6(OH)^6}$$

CHAPITRE VII

COMPOSÉS A 7 ATOMES DE CARBONE.

Le noyau benzénique peut s'adjoindre une chaîne latérale en donnant ainsi l'homologue supérieur de la benzine, le toluène $C^6H^5—CH^3$.

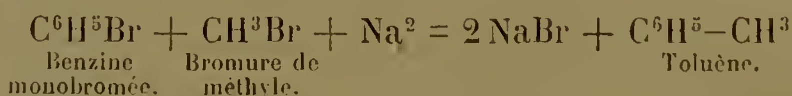
Ce toluène participe à toutes les propriétés que nous avons constatées pour la benzine ; ainsi, il peut donner naissance à des dérivés nitrés, à des amines comparables à l'aniline, à des dérivés sulfonés, à des phénols, etc., mais en outre, par son groupe CH^3, il se rattache aux hydrocarbures de la série grasse, et comme eux peut se transformer en un alcool, une aldéhyde, un acide, etc. Les composés de la série du toluène sont donc plus variés, et leur nombre peut se déduire des propriétés connues pour la benzine et les hydrocarbures de la série du gaz des marais.

TOLUÈNE $C^6H^5—CH^3$.

852. — Le toluène a été découvert en 1838 par Pelletier et Valter dans les goudrons du gaz de résine. Il a été retrouvé par Sainte-Claire Deville dans les produits de distillation sèche du baume de tolu. Enfin Mansfield l'a isolé du goudron de houille qui en est aujourd'hui la source presque unique.

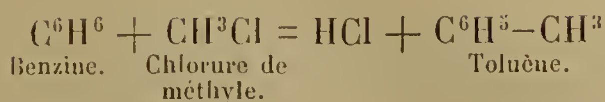
La synthèse du toluène peut être réalisée de plusieurs façons :

Action du sodium sur un mélange de benzine monobromée et de bromure de méthyle (Tollens et Fittig, *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 452, et t. III, p. 132).


$$C^6H^5Br + CH^3Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^5-CH^3$$

Action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et

de chlorure de méthyle (Friedel et Crafts, *Ann. chim. phys.* (6), t. I, p. 460).



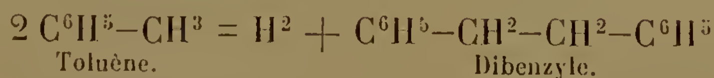
$$C^6H^6 + CH^3Cl = HCl + C^6H^5-CH^3$$
Benzine. Chlorure de méthyle. Toluène.

Enfin le toluène se forme comme produit d'hydrogénation de l'alcool benzylique, de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque, des toluidines, des crésylols, etc., composés qui renferment tous le même noyau que lui.

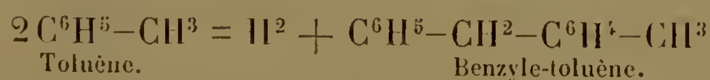
Nous avons indiqué, à propos de la benzine, comment on retirait les hydrocarbures des goudrons de houille, et comment on pouvait les séparer par distillation fractionnée. La portion 110-112° constitue le toluène commercial. Ce composé est presque pur, et ne renferme que des traces de benzine, de xylène, ou quelquefois d'hydrocarbures de la série grasse. Pour obtenir le toluène parfaitement pur, on chauffe quelques heures au bain-marie du toluène commercial avec le double de son poids d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant (à 10 p. 100 d'anhydride). Quand tout le toluène est dissous, on étend d'eau, on fait bouillir pour chasser les hydrocarbures saturés qui ne se sont pas combinés, on sature par le carbonate de baryum, et on fait cristalliser le toluène sulfonate de baryum, puis on le décompose par un courant de vapeur d'eau. Le toluène distille; il est séché et rectifié.

853. — *Propriétés.* — C'est un liquide incolore, mobile, fortement réfringent, bouillant à 110°,3, ne se solidifiant pas à —20°. Sa densité à 0° est 0,882. Il a l'odeur de la benzine, est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. Il dissout à peu près les mêmes composés que la benzine elle-même.

Le toluène se décompose quand on le fait passer dans un tube chauffé au rouge. Il se fait principalement du dibenzyle et du benzyle-toluène (Berthelot).



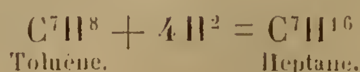
$$2\,C^6H^5-CH^3 = H^2 + C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5$$
Toluène. Dibenzyle.



$$2\,C^6H^5-CH^3 = H^2 + C^6H^5-CH^2-C^6H^4-CH^3$$
Toluène. Benzyle-toluène.

Il se produit en outre, par suite de réactions plus complexes, de la benzine, de la naphtaline, de l'anthracène, du phénanthrène, etc.

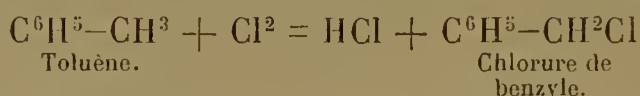
L'acide iodhydrique réduit le toluène et le convertit en heptane.


$$C^7H^8 + 4H^2 = C^7H^{16}$$
Toluène. Heptane.

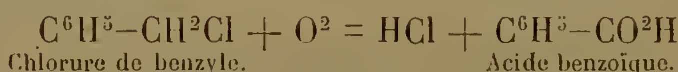
Le toluène est employé concurremment avec la benzine à la préparation des matières colorantes. La majeure partie de ce composé est donc convertie en nitrotoluène, puis en toluidine. A l'état d'hydrocarbure, ce composé est employé comme dissolvant. Il est généralement moins avantageux que la benzine à cause de sa volatilité moins grande.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DU TOLUÈNE.

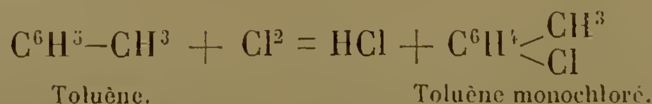
854. — Le chlore et le brome peuvent remplacer l'un quelconque des 8 atomes d'hydrogène du toluène. Or cette substitution donnera des corps bien différents suivant qu'elle aura lieu dans la chaîne latérale ou dans le noyau aromatique. Dans le premier cas, la substitution d'un seul atome d'hydrogène donnera naissance au chlorure de benzyle :


$$C^6H^5{-}CH^3 + Cl^2 = HCl + C^6H^5{-}CH^2Cl$$
Toluène. Chlorure de benzyle.

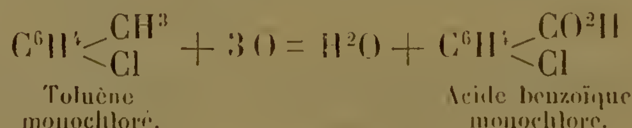
qui renferme le groupe CH^2Cl des éthers chlorhydriques des alcools primaires; et, de fait, ce chlorure de benzyle peut être converti en un alcool, en une aldéhyde, etc. Par oxydation, il se transforme en acide benzoïque.


$$C^6H^5{-}CH^2Cl + O^2 = HCl + C^6H^5{-}CO^2H$$
Chlorure de benzyle. Acide benzoïque.

Si au contraire l'atome d'hydrogène substitué appartient au groupe C^6H^5 :


$$C^6H^5{-}CH^3 + Cl^2 = HCl + C^6H^4{<}{}^{CH^3}_{Cl}$$
Toluène. Toluène monochloré.

le composé formé est l'éther chlorhydrique d'un phénol; comme dans la benzine monochlorée, l'atome de chlore ne peut y être remplacé directement par un oxhydrile, et, si l'on oxyde ce composé, il donne de l'acide benzoïque monochloré.

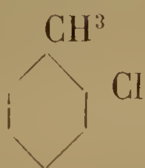

$$C^6H^4{<}{}^{CH^3}_{Cl} + 3O = H^2O + C^6H^4{<}{}^{CO^2H}_{Cl}$$
Toluène monochloré. Acide benzoïque monochloré.

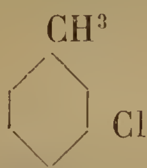
En résumé, chacun des groupes CH^3 et C^6H^5 a gardé ses pro-

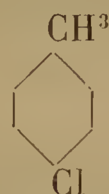
priétés respectives. Or, on peut obtenir à volonté la substitution par le chlore ou le brome soit dans le noyau, soit dans la chaîne latérale. A basse température, le remplacement a lieu presque exclusivement dans le groupe C^6H^5, tandis que le chlore agissant sur la vapeur de toluène donne naissance au chlorure de benzyle. La lumière agit comme la chaleur; ainsi le chlore réagit sur le toluène sous l'influence des rayons solaires en donnant une petite quantité de chlorure de benzyle (Schramm).

L'acide nitrique et l'acide sulfurique donnent également avec le toluène des produits de substitution; mais ici, l'atome d'hydrogène déplacé appartient toujours au groupe C^6H^5, puisque les hydrocarbures de la série grasse ne sont pas susceptibles d'être attaqués par ces réactifs.

Il faut encore remarquer que, tandis qu'il n'existait qu'une seule benzine monosubstituée, il existe trois toluènes monochlorés.



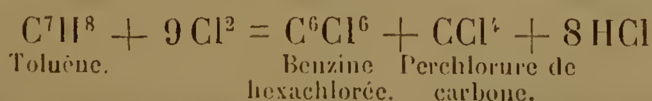




Ces corps sont en effet des dérivés bisubstitués de la benzine, et par conséquent peuvent exister sous 3 formes isomériques.

La substitution directe dans le noyau du toluène s'effectue toujours aux places ortho et para. Ce dernier composé se produit d'autant plus abondamment que la température est plus élevée. Si l'on opère au voisinage de 0°, c'est le composé ortho qui prédomine.

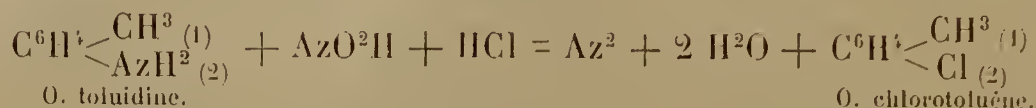
Pour les composés bisubstitués, ce sont généralement les corps (2, 4) et (2, 6) qui prédominent; de même, les dérivés tri-substitués sont presque exclusivement les composés (2, 4, 6), les situations méta étant difficilement remplaçables. Le toluène se prête du reste moins bien que la benzine à la formation de dérivés de substitution. Ainsi on ne peut obtenir le composé C^7Cl^8 correspondant au toluène C^7H^8; l'action du chlore à refus sur le toluène le dédouble en perchlorure de carbone et benzine hexachlorée.


$$C^7H^8 + 9\,Cl^2 = C^6Cl^6 + CCl^4 + 8\,HCl$$
Toluène. Benzine hexachlorée. Perchlorure de carbone.

Nous étudierons d'abord les dérivés du toluène substitués dans le noyau aromatique; les autres composés seront rattachés à l'alcool benzylique ou à l'aldéhyde, ou l'acide benzoïque.

TOLUÈNES MONOCHLORÉS.

855. — *O. chlorotoluène.* — Ce composé peut être obtenu à l'état de pureté en arrosant d'acide chlorhydrique concentré le chlorhydrate d'o. toluidine et y dirigeant un courant de gaz nitreux.



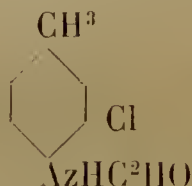
$$C^6H^4{<}^{CH^3\,(1)}_{AzH^2\,(2)} + AzO^2H + HCl = Az^2 + 2\,H^2O + C^6H^4{<}^{CH^3\,(1)}_{Cl\,(2)}$$

O. toluidine. — O. chlorotoluène.

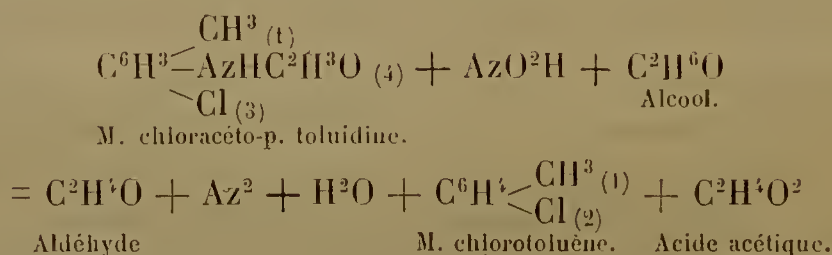
L'action du chlore à froid sur le toluène fournit un mélange d'o. et de p. chlorotoluènes, qui, chauffé avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, laisse l'o. chlorotoluène sensiblement pur, tandis que le dérivé para s'oxyde.

C'est un liquide incolore, bouillant à 158°.

M. chlorotoluène. — Le chlore réagit sur l'acéto-p. toluide en donnant un dérivé chloré ayant pour constitution :



Or ce composé, saponifié par la potasse, puis traité par l'acide nitreux et l'alcool, donne le m. chlorotoluène.



$$C^6H^3{\lessgtr}\begin{matrix}CH^3\,(1)\\AzHC^2H^3O\,(4)\\Cl\,(3)\end{matrix} + AzO^2H + C^2H^6O$$

M. chloracéto-p. toluidine. — Alcool.

$$= C^2H^4O + Az^2 + H^2O + C^6H^4{<}^{CH^3\,(1)}_{Cl\,(2)} + C^2H^4O^2$$

Aldéhyde — M. chlorotoluène. — Acide acétique.

Il bout à 156°.

P. chlorotoluène. — Il peut être obtenu comme le composé ortho. en partant de la p. toluidine. C'est le produit principal de l'action du chlore sur le toluène en présence d'une petite quantité d'iode. Il bout à 160°,5 et se prend à 0° en une masse de cristaux fusibles à + 6°.

L'action du chlore sur le toluène fournit encore les composés suivants :

Dichlorotoluène $C^6H^3(CH^3)_{(1)}\,Cl^2_{(3.\,4)}$ liquide bouillant à 200°,5.

Dichlorotoluène $C^6H^3(CH^3)_{(1)}\,Cl^2_{(2.\,6)}$.

Trichlorotoluène α $C^6H^2(CH^3)Cl^3$ cristallisé en aiguilles fusibles à 82°, bouillant à 229°

Trichlorotoluène β $C^6H^2(CH^3)_{(1)} Cl^3_{(2, 3, 4)}$. Tables fusibles à 41°, bouillant à 231°.

Tétrachlorotoluène α $C^6H(CH^3)Cl^4$ en fines aiguilles fusibles à 96°, bouillant à 276°, peu solubles dans l'alcool.

Tétrachlorotoluène β, liquide incolore bouillant à 285°.

Pentachlorotoluène $C^6Cl^5(CH^3)$ en fines aiguilles fusibles à 218°, bouillant à 301°, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, même bouillants.

TOLUÈNES BROMÉS.

856. — Les toluènes bromés ont un mode de formation et des propriétés comparables à ceux des composés chlorés correspondants; aussi nous contenterons-nous d'indiquer leurs points de fusion et d'ébullition.

O. bromotoluène $C^6H^4(CH^3)_{(1)} Br_{(2)}$, liquide bouillant à 182°. Densité 1,401.

M. bromotoluène $C^6H^4(CH^3)_{(1)} Br_{(3)}$, liquide bouillant à 184°. Densité 1,40.

P. bromotoluène $C^6H^4(CH^3)_{(1)} Br_{(4)}$, fusible à 28°,5, bout à 185°.

Dibromotoluène $C^6H^3(CH^3)_{(1)} Br^2_{(2. 4)}$, aiguilles fusibles à 107°, bouillant à 245°.

Dibromotoluène $C^6H^3(CH^3)_{(1)} Br^2_{(3. 4)}$, liquide bouillant à 240°.

Pentabromotoluène $C^6Br^5(CH^3)$, obtenu par l'action du brome en excès sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium. Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 282°, se sublimant à une température plus élevée.

NITROTOLUÈNES.

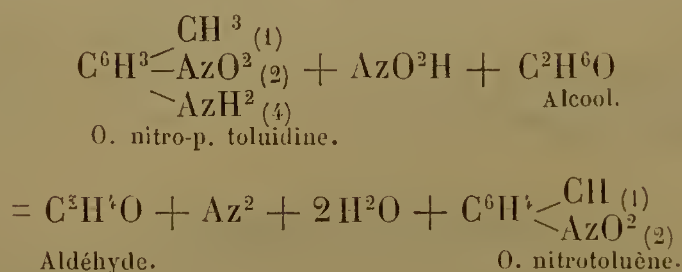
857. — Le nitrotoluène a été découvert par Sainte-Claire Deville qui le préparait au moyen du toluène et de l'acide nitrique, en suivant la marche que nous avons indiquée à propos de la nitrobenzine. Ce nitrotoluène brut est un mélange du dérivé ortho et du composé para.

La préparation des nitrotoluènes et leur séparation s'effectuent dans l'industrie de la façon suivante : on introduit dans un cylindre horizontal en fonte muni d'un agitateur 220 kilogrammes de toluène, et on y fait couler un mélange de 225 kilogrammes d'acide azotique à 40° B. et de 280 kilogrammes d'acide sulfu-

rique à 66° B. L'appareil est refroidi extérieurement par un courant d'eau, et on règle l'arrivée de l'acide de façon que la température du mélange soit comprise entre 30 et 50°, et qu'il ne se dégage que peu de vapeurs nitreuses. Au bout de trois heures environ, on précipite le liquide par l'eau, on le lave à l'eau alcaline, puis à l'eau; ce nitrotoluène brut est un mélange d'ortho et de para nitrotoluènes. L'o. nitrotoluène est d'autant plus abondant que l'on emploie plus d'acide sulfurique pour la préparation. Il est converti tel que en toluidines, la séparation s'effectuant plus facilement sur les bases que sur les dérivés nitrés.

L'*orthonitrotoluène* $C^6H^4<^{CH^3\,(1)}_{AzO^2\,(2)}$ ne peut guère être séparé du dérivé para qui prend naissance simultanément; on fractionne à plusieurs reprises le nitrotoluène brut en recueillant ce qui passe à 222-223°, et qui renferme encore 14 p. 100 du dérivé para, puis on soumet cette portion à l'oxydation au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique; on obtient ainsi un nitrotoluène ne contenant plus que 9 p. 100 environ du dérivé para; c'est le composé le plus riche en dérivé ortho que l'on puisse obtenir au moyen du nitrotoluène brut (Rosenstiehl).

On obtient l'o. nitrotoluène pur en réduisant le dinitrotoluène en o. nitro-p. toluidine, et décomposant celle-ci par l'acide nitreux et l'alcool (Beilstein et Kuhlberg).



$$\underset{\text{O. nitro-p. toluidine.}}{C^6H^3\begin{cases}CH^3\,(1)\\AzO^2\,(2)\\AzH^2\,(4)\end{cases}} + AzO^2H + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

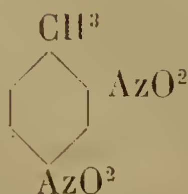
$$= \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + Az^2 + 2H^2O + \underset{\text{O. nitrotoluène.}}{C^6H^4<^{CH^3\,(1)}_{AzO^2\,(2)}}$$

C'est un liquide incolore, ne se solidifiant pas à —20°, bouillant à 223°.

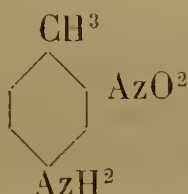
Le *m. nitrotoluène* se prépare de même au moyen de la m. nitro-o. toluidine $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzH^2)_{(2)}(AzO^2)_{(3)}$. Il se rencontre en très petite quantité (1 à 2 p. 100) dans le nitrotoluène brut. Il cristallise en prismes fusibles à + 16°, bouillant à 230°.

Le *p. nitrotoluène* s'obtient en purifiant par cristallisations les portions supérieures du nitrotoluène brut. Il cristallise en gros cristaux orthorhombiques, fusibles à 54°, bouillant à 238°.

En prolongeant l'action de l'acide nitrique sur le toluène, on obtient le *dinitrotoluène* :



qui se produit également par l'action de l'acide nitrique sur l'ortho ou le para nitrotoluène. Il forme des aiguilles fusibles à 70°, bouillant vers 300° en se décomposant un peu. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Le sulfhydrate d'ammonium le réduit en une toluidine nitrée, ayant pour constitution :



Il se produit en même temps une petite quantité du dinitrotoluène (2, 5), qui est un liquide incolore bouillant à 286°.

L'action ultime d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur le toluène fournit le *trinitrotoluène* $C^6H^2(CH^3)_{(1)}(AzO^2)^3_{(2,4,6)}$ en cristaux fusibles à 81°, peu solubles dans l'alcool froid.

ORTHOTOLUIDINE $C^6H^4<^{CH^3 (1)}_{AzH^2 (2)}$.

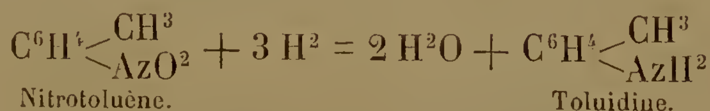
858. — Le nitrotoluène brut est converti en toluidine au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique, comme la nitrobenzine est convertie en aniline.



$$C^6H^4<^{CH^3}_{AzO^2} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + C^6H^4<^{CH^3}_{AzH^2}$$

Nitrotoluène. Toluidine.

Le mélange d'o. et de p. toluidines peut être séparé par l'un des deux procédés suivants : dans 100 litres d'eau, on dissout à l'ébullition 10 kilogrammes d'acide oxalique, et on y ajoute 24 kilogrammes d'acide chlorhydrique ordinaire, puis on y verse 40 kilogrammes de toluidine brute. On porte le tout à l'ébullition, et on filtre pour séparer l'oxalate de p. toluidine qui cristallise. A la liqueur filtrée on ajoute 8 kilogrammes d'acide oxalique qui précipite un mélange d'oxalates de p. et d'o. toluidines. On sépare ce dépôt, et on sature le liquide par la soude ; l'o. toluidine vient surnager. On la décante et on la rectifie.



La première cristallisation d'oxalate de p. toluidine, décomposée par la soude, fournit la p. toluidine, que l'on purifie par cristallisations. Enfin le dépôt intermédiaire, décomposé par la soude, est ajouté à la toluidine brute (Rosenstiehl).

On peut encore obtenir l'orthotoluidine très pure en saturant partiellement par l'acide phosphorique la toluidine brute. Le dérivé ortho distille seul tandis que le composé para reste combiné à l'acide phosphorique (Lewy).

O. toluidine. — Elle constitue un liquide huileux incolore, brunissant à l'air, bouillant à 198° et ne se solidifiant pas à — 20°. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'acide chromique donne d'abord une coloration marron, puis bleu pur. Le chlorure de chaux la colore en brun orangé qui passe au violet par addition d'un acide. Traitée par l'acide sulfurique étendu, puis additionnée d'une goutte d'acide nitrique fumant, elle donne des colorations orangée, brune, violette, puis acajou. Elle forme des sels bien définis. Son *chlorhydrate* $C^6H^4(CH^3)AzH^2,HCl,H^2O$ est soluble dans 3 parties d'eau et dans 1 partie d'alcool. Son *sulfate* $(C^7H^9Az)^2,SO^4H^2$ est soluble dans 12 fois son poids d'eau, peu soluble dans l'alcool. Le *phosphate acide* C^7H^9Az,PO^4H^3 est assez soluble dans l'eau. Sa solution se colore en violet au contact de l'air. Chauffé avec de la paratoluidine, il est décomposé, et l'o. toluidine est mise en liberté.

On obtient les méthyltoluidines comme les composés correspondants de l'aniline.

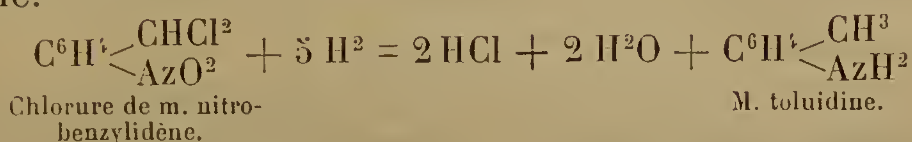
La *méthyl o. toluidine* $C^6H^4(CH^3)AzHCH^3$ est un liquide bouillant à 207° et donnant un dérivé nitrosé. La *diméthyl o. toluidine* $C^6H^4(CH^3)Az(CH^3)^2$ est également liquide; elle bout à 183°. La *phényltoluidine* $C^6H^4(CH^3)AzHC^6H^5$ s'obtient en chauffant à 280° du chlorhydrate d'o. toluidine avec de l'aniline. C'est un corps solide, fusible à 41°, bouillant à 305° (Ch. Girard et Wilm).

Le chlorure d'acétyle convertit l'o. toluidine en *acétotoluide* $C^6H^4(CH^3)AzHC^2H^3O$ qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 107°, bouillant à 296°. Il se dissout dans l'acide azotique fumant en donnant le *m. nitro-acéto o. toluide* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzHC^2H^3O)_2(AzO^2)_3$ qui cristallise en prismes fusibles à 155°, peu solubles dans l'eau, même bouillante, facilement solubles dans l'alcool. Par saponification chlorhydrique, ce composé fournit la *m. nitro o. toluidine*

en prismes orangés, fusibles à 97°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

MÉTATOLUIDINE.

859. — La métatoluidine existe dans la toluidine brute, mais en quantité trop petite pour qu'il soit avantageux de l'en retirer. On l'obtient plus aisément par réduction du chlorure de m. nitrobenzylidène au moyen de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique.



$$C^6H^4{<}^{CHCl^2}_{AzO^2} + 5\,H^2 = 2\,HCl + 2\,H^2O + C^6H^4{<}^{CH^3}_{AzH^2}$$

Chlorure de m. nitro-benzylidène. M. toluidine.

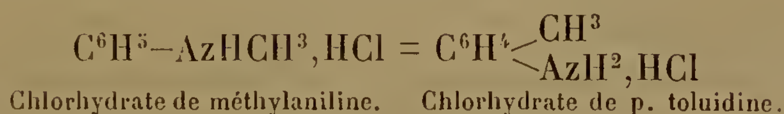
C'est un liquide incolore, bouillant à 197°, ne se solidifiant pas à −13°. Les sels ont une réaction acide ; ils se colorent rapidement en rose. Le *chlorhydrate* C^7H^9Az,HCl cristallise en lamelles minces, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sulfate $(C^7H^9Az)^2SO^4H^2$ forme de longues aiguilles rayonnées, très solubles dans l'eau et l'alcool. L'*acéto-m. toluide* $C^6H^4(CH^3)(AzHC^2H^3O)$ cristallise en prismes fusibles à 65°, bouillant à 303°.

PARATOLUIDINE.

860. — Nous avons indiqué plus haut comment on retirait la paratoluidine des toluidines brunes. On peut achever de la purifier, soit en la faisant cristalliser à plusieurs reprises, soit en la transformant de nouveau en oxalate acide.

On obtient encore la p. toluidine en chauffant à 350° pendant 24 heures le chlorhydrate de méthylaniline



$$C^6H^5{-}AzHCH^3,HCl = C^6H^4{<}^{CH^3}_{AzH^2},HCl$$

Chlorhydrate de méthylaniline. Chlorhydrate de p. toluidine.

Elle cristallise en lames incolores fusibles à 45°, bouillant à 200°, et passe par distillation avec la vapeur d'eau. Elle a une assez grande tension de vapeur à la température ordinaire, et se sublime dans le flacon qui la contient. De même, elle émet des fumées blanches à l'approche d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique. Elle est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

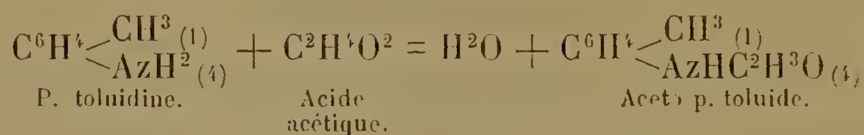
L'acide chromique la convertit en une masse rouge, virant au violet ; le chlorure de chaux donne une coloration orangée faible,

passant au rouge par addition d'un acide. Dissoute dans l'acide sulfurique et additionnée d'une goutte d'acide nitrique fumant, elle donne une coloration violette.

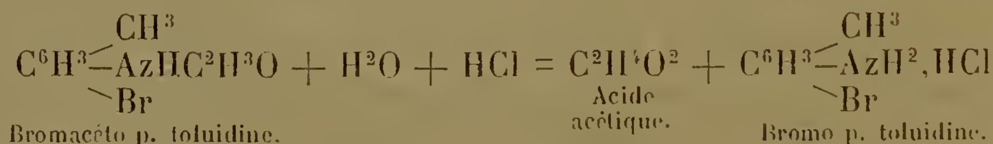
Elle forme avec les acides des sels bien cristallisés, à réaction acide. Le *chlorhydrate* est anhydre. Il forme des paillettes clinorhombiques, se sublimant comme le sel ammoniac, peu solubles dans l'éther. Le *sulfate* $(C^7H^9Az)^2SO^4H^2$ forme des lames minces, flexibles, insolubles dans l'éther, solubles dans 20 parties d'eau. Le *phosphate* acide $(C^7H^9Az)^2PO^4H^3$ est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude.

L'iodure de méthyle s'unit à froid avec la p. toluidine; la soude dédouble cette combinaison en donnant la *méthyl p. toluidine* $C^6H^4(CH^3)AzHCH^3$, mélangée d'un peu de base diméthylée. Le corps monométhylé est liquide et bout à 202°; la *diméthyl p. toluidine* $C^6H^4(CH^3)Az(CH^3)^2$ est liquide et ne se congèle pas à −10°. Elle bout à 210°.

L'*acéto p. toluide* s'obtient en faisant bouillir pendant quelques heures des proportions équivalentes de p. toluidine et d'acide acétique cristallisable. On distille en recueillant ce qui passe au-dessus de 90°, et faisant cristalliser dans l'eau bouillante.


$$C^6H^4\begin{cases}CH^3_{(1)}\\ AzH^2_{(4)}\end{cases} + C^2H^4O^2 = H^2O + C^6H^4\begin{cases}CH^3_{(1)}\\ AzHC^2H^3O_{(4)}\end{cases}$$
P. toluidine. Acide acétique. Acéto p. toluide.

Elle forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 145°, se sublimant facilement et bouillant vers 306°. Elle est assez soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool. Le chlore, le brome, l'acide nitrique, l'attaquent facilement en donnant des produits de substitution où ils occupent la situation $_{(3)}$. Ces produits de substitution abandonnent les toluidines méta substituées, lorsque l'on les fait bouillir avec l'acide chlorhydrique concentré.


$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\ AzHC^2H^3O\\ Br\end{cases} + H^2O + HCl = C^2H^4O^2 + C^6H^3\begin{cases}CH^3\\ AzH^2,HCl\\ Br\end{cases}$$
Bromacéto p. toluidine. Acide acétique. Bromo p. toluidine.

Le *m. bromacéto p. toluide* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(Br)_{(3)}(AzHC^2H^3O)_{(4)}$ cristallise en aiguilles incolores fusibles à 117°,5, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

La *m.bromo p. toluidine* est liquide, se solidifie à + 8° et bout à 240°.

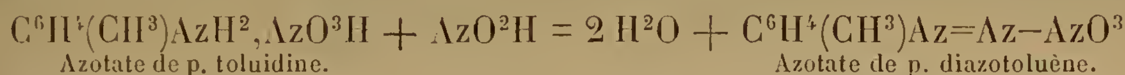
Le *m. chloracéto p. toluide* forme de grandes lames incolores fusibles à 99°, donnant par substitution la m. chloro p. toluidine, liquide incolore, bouillant à 222°.

Le dérivé nitré $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzO^2)_{(3)}(AzHC^2H^3O)$ forme de belles aiguilles jaune citron fusibles à 92°, donnant par saponification chlorhydrique la *m. nitro p. toluidine* en petits prismes rouges fusibles à 114°.

DÉRIVÉS DIAZOIQUES DE LA P. TOLUIDINE.

861. — L'acide azoteux transforme la p. toluidine en composés diazoïques analogues à ceux que nous avons étudiés pour l'aniline, aussi pourrons-nous être brefs dans leur description.

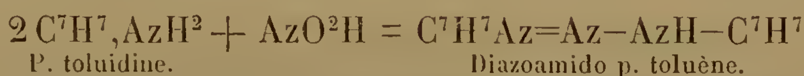
On prépare l'azotate de *p. diazotoluène* en traitant une solution aqueuse d'azotate de p. toluidine par un courant de gaz nitreux (P. Griess).



$$\underset{\text{Azotate de p. toluidine.}}{C^6H^4(CH^3)AzH^2,AzO^3H} + AzO^2H = 2\,H^2O + \underset{\text{Azotate de p. diazotoluène.}}{C^6H^4(CH^3)Az{=}Az{-}AzO^3}$$

Il cristallise en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

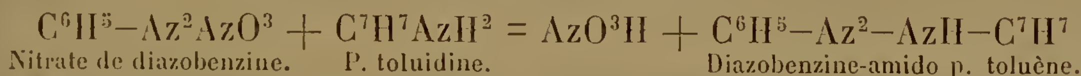
En solution alcoolique, l'acide nitreux donne avec la p. toluidine le *diazoamido p. toluène.*



$$\underset{\text{P. toluidine.}}{2\,C^7H^7,AzH^2} + AzO^2H = \underset{\text{Diazoamido p. toluène.}}{C^7H^7Az{=}Az{-}AzH{-}C^7H^7}$$

Ce composé cristallise en prismes volumineux, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Le nitrate de diazobenzine réagit sur la p. toluidine en donnant le *diazobenzine amido p. toluène :*



$$\underset{\text{Nitrate de diazobenzine.}}{C^6H^5{-}Az^2AzO^3} + \underset{\text{P. toluidine.}}{C^7H^7AzH^2} = AzO^3H + \underset{\text{Diazobenzine-amido p. toluène.}}{C^6H^5{-}Az^2{-}AzH{-}C^7H^7}$$

qui cristallise en lames jaunes brillantes.

DÉRIVÉS AZOIQUES DE LA P. TOLUIDINE.

862. — Le *parazotoluène* $C^7H^7{-}Az^2{-}C^7H^7$ se forme dans l'oxydation de la p. toluidine, ainsi que dans la réduction du p. nitrotoluène au moyen de l'amalgame de sodium. On dissout 1 partie de p. nitrotoluène dans 10 p. d'alcool, et on ajoute peu à peu en refroidissant 22 parties d'amalgame de sodium à 4 p. 100 en maintenant le liquide neutre par addition d'acide acétique. Le tout

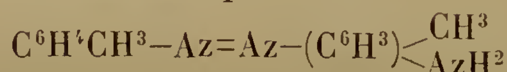
se prend en une masse cristalline que l'on lave à l'alcool faible et que l'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Ce composé forme des aiguilles rouges fusibles à 137°, se sublimant sans altération. L'acide sulfurique et l'acide nitrique le convertissent en produit de substitution.

L'*hydrazo p. toluène* $C^7H^7\text{-}AzH\text{-}AzH\text{-}C^7H^7$ se produit par l'action de l'amalgame de sodium sur le composé précédent. Il forme des tables incolores, fusibles à 124°, facilement solubles dans l'alcool. Cette solution absorbe l'oxygène de l'air en reproduisant le p. azotoluène.

L'*azoxyp. toluène* $C^7H^7-\underset{\diagdown\,\diagup \atop O}{Az-Az}-C^7H^7$ se produit quand on fait bouillir le p. nitrotoluène avec la potasse alcoolique. Il forme des aiguilles jaunes fusibles à 70°.

On peut obtenir l'*amidoazo p. toluène*



en chauffant pendant 10 heures à 60° le diazoamido p. toluène avec un excès de p. toluidine. Il cristallise en aiguilles orangées fusibles à 118°. L'acide sulfurique le transforme en un dérivé sulfoné qui est une belle matière colorante jaune.

DIAMIDOTOLUÈNES $C^6H^3(CH^3)(AzH^2)^2$.

863. — La réduction des dinitrotoluènes fournit les diamidotoluènes correspondants; ceux-ci peuvent donc former 6 isomères comme les dérivés nitrés correspondants. Ces composés, qui ont été depuis quelques années l'objet de nombreux travaux, ont encore été désignés sous les noms de *crésylènes* ou *toluylènes diamines*.

Le *diamidotoluène* $(C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzH^2)^2_{(2,\,4)}$ s'obtient en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le dinitrotoluène ordinaire. Il forme de longues aiguilles, fusibles à 99°, bouillant sans décomposition à 280°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

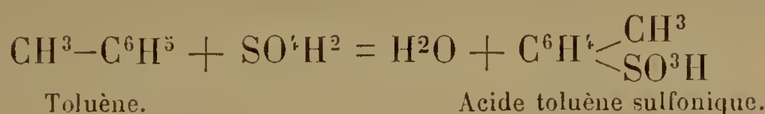
Le *diamidotoluène* $_{(1,\,3,\,4)}$ se prépare de même en réduisant la m. nitro p. toluidine. Il cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 88°,5, bouillant à 265°, assez solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. La solution aqueuse brunit rapidement au contact de l'air.

Enfin le *diamidotoluène* $_{(1, 2, 5)}$ se forme par réduction de la m. nitro. o. toluidine. Elle forme des tables fusibles à 90°, bouillant à 270°, s'oxydant rapidement au contact de l'air.

Ces composés sont souvent appelés ortho, méta et para toluylènes diamines. Ces dénominations sont alors données d'après les situations relatives des groupes AzH^2. L'orthocrésylène diamine $_{(1, 3, 4)}$ est le type des orthodiamines ; c'est celle que l'on obtient le plus facilement, aussi a-t-elle été l'objet des nombreux travaux qui ont été effectués sur cette classe de composés.

ACIDES TOLUÈNE SULFONIQUES.

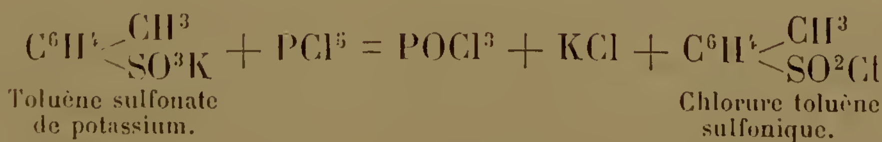
864. — Le toluène se dissout aisément dans un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide sulfurique fumant en donnant un mélange d'acides ortho et para toluène sulfoniques.



$$CH^3{-}C^6H^5 + SO^4H^2 = H^2O + C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^3H}$$

Toluène. Acide toluène sulfonique.

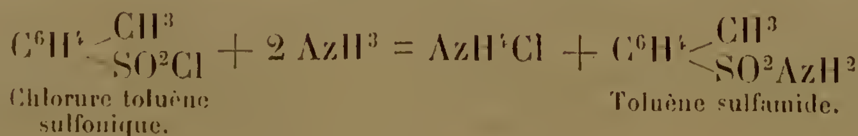
On chauffe au bain-marie le toluène avec son volume d'acide sulfurique fumant pendant un ou deux jours, en agitant fréquemment. Quand le toluène est dissous, on laisse refroidir, on étend de beaucoup d'eau, et on sature par le carbonate de baryum. La masse est filtrée, précipitée par un excès de carbonate de potassium, filtrée de nouveau et évaporée. Pendant la concentration, il se dépose de gros cristaux de p. toluène sulfonate de potassium, puis un mélange de ces cristaux avec de petites aiguilles du dérivé ortho. On les sépare mécaniquement ; le sel para peut aussi être obtenu pur par cristallisations. Quant au composé ortho, il retient toujours du dérivé para que l'on ne peut éliminer par des cristallisations répétées. Ce sel est alors séché, puis chauffé avec du perchlorure de phosphore. Il distille un chlorure :



$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^3K} + PCl^5 = POCl^3 + KCl + C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^2Cl}$$

Toluène sulfonate de potassium. Chlorure toluène sulfonique.

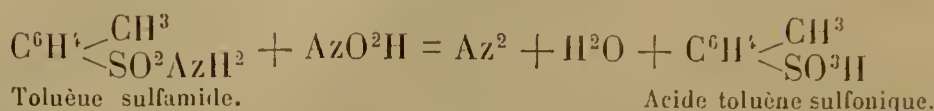
qu'une solution aqueuse d'ammoniaque convertit en sulfamide.



$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^2Cl} + 2\,AzH^3 = AzH^4Cl + C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^2AzH^2}$$

Chlorure toluène sulfonique. Toluène sulfamide.

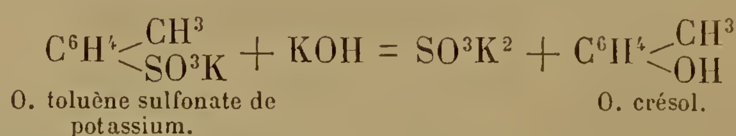
Or, par cristallisation fractionnée des sulfamides, on peut séparer complètement le dérivé para du dérivé ortho. Enfin ces sulfamides pures sont décomposées par l'acide nitreux.



$$C^6H^4{<}{CH^3 \atop SO^2AzH^2} + AzO^2H = Az^2 + H^2O + C^6H^4{<}{CH^3 \atop SO^3H}$$

Toluène sulfamide. Acide toluène sulfonique.

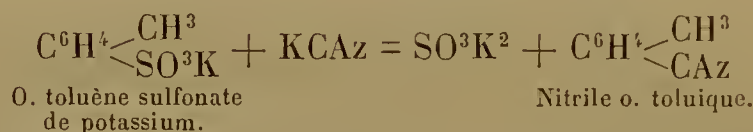
L'*acide o. toluène sulfonique* forme de grandes lames cristallines très solubles. Le bichromate de potassium et l'acide sulfurique l'oxydent lentement. Fondu avec la potasse caustique, il donne l'o. crésol.



$$C^6H^4{<}{CH^3 \atop SO^3K} + KOH = SO^3K^2 + C^6H^4{<}{CH^3 \atop OH}$$

O. toluène sulfonate de potassium. O. crésol.

Fondu avec du cyanure de potassium, il donne le nitrile o. toluique

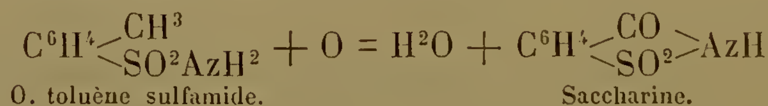


$$C^6H^4{<}{CH^3 \atop SO^3K} + KCAz = SO^3K^2 + C^6H^4{<}{CH^3 \atop CAz}$$

O. toluène sulfonate de potassium. Nitrile o. toluique.

L'*o. toluène sulfonate de potassium* $C^7H^7SO^3K,H^2O$ forme des tables clinorhombiques très solubles dans l'eau. Le *sel de baryum* $C^7H^7SO^3)^2Ba,H^2O$ est facilement soluble.

Le *chlorure* $C^7H^7SO^2Cl$ est un liquide huileux, non distillable sans décomposition, très soluble dans l'eau et dans l'éther. La *sulfamide* $C^7H^7SO^2AzH^2$ forme de petits prismes clinorhombiques fusibles à 135°, très solubles dans l'eau froide. L'oxydation la convertit d'abord en acide o. sulfamide benzoïque, puis en un anhydride, la *saccharine* (Fahlberg).



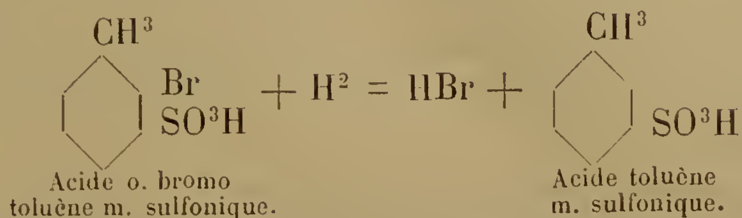
$$C^6H^4{<}{CH^3 \atop SO^2AzH^2} + O = H^2O + C^6H^4{<}{CO \atop SO^2}{>}AzH$$

O. toluène sulfamide. Saccharine.

Cette saccharine possède une saveur sucrée environ 200 fois plus prononcée que celle du saccharose; aussi a-t-on cherché à remplacer celui-ci par la saccharine. Cette substitution paraît avoir peu de chances de réussite; la saccharine a en effet une saveur acre que n'a pas le sucre; elle semble avoir une action nuisible sur l'organisme; enfin et surtout, elle n'a pas de valeur nutritive tandis que le saccharose en a une qui n'est pas négligeable.

L'*acide toluène m. sulfonique* a pu être obtenu par réduction de

l'acide o. bromo toluène m. sulfonique au moyen de l'amalgame de sodium.



C'est une masse cristalline très déliquescente. Le *sel de potassium* cristallise en grandes lames solubles dans l'eau, ressemblant à la naphtaline.

Le *sel de baryum* $(C^7H^7SO^3)^2Ba,2H^2O$ est une masse confusément cristalline, peu soluble dans l'alcool.

La *sulfamide* cristallise en tables fusibles à 104°.

L'acide *p. toluène sulfonique* est le produit principal de l'action de l'acide sulfurique sur le toluène; nous avons indiqué plus haut sa préparation et sa purification. Il forme une masse cristalline fusible à 104°.

Le *sel de potassium* $C^7H^7SO^3K,H^2O$ cristallise en gros prismes hexagonaux; le *sel de baryum* se dépose de sa solution alcoolique en lamelles anhydres brillantes.

Le *chlorure p. crésylsulfonique* forme des tables orthorhombiques fusibles à 69°, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau qui ne l'attaque pas, même à l'ébullition. La *sulfamide* $C^7H^7SO^2AzH^2$ cristallise en lames nacrées fusibles à 139–140°, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool, peu solubles dans l'éther.

ACIDES TOLUÈNE DISULFONIQUES.

865. — Les six acides toluène disulfoniques que la théorie prévoit sont connus, mais on n'en obtient que trois par l'action de l'acide sulfurique sur le toluène.

L'*acide* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}\,SO^3H)^2_{(2,\,4)}$ s'obtient en chauffant avec l'acide sulfurique fumant le mélange des acides o. et p. toluène sulfoniques. On le purifie par cristallisation fractionnée du sel de potassium. Il forme une masse sirupeuse, déliquescente, très soluble dans l'alcool. Le *sel de potassium* $C^7H^6(SO^3K)^2,H^2O$ est insoluble dans l'alcool. Son chlorure $C^7H^6(SO^2Cl)^2$ cristallise en grands prismes fusibles à 51°, solubles dans l'alcool et l'éther, inattaquables par l'eau même bouillante. La *sulfamide* $C^7H^6(SO^2AzH^2)^2$ forme des prismes fusibles à 186°.

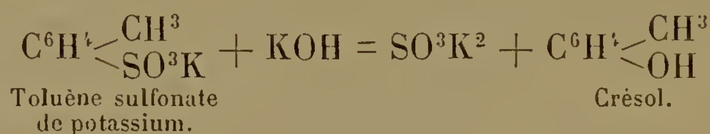
Dans les eaux mères du sel de potassium précédent, on trouve un isomère $C^7H^6(SO^3H)^2_{(2,\,3)}$ que l'on prépare plus facilement par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide métatoluène sulfonique. Son *sel de potassium* cristallise mal ; son *chlorure* fond à 94° et sa sulfamide à 216°.

Le troisième acide $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(SO^3H)^2_{(2,\,6)}$ s'obtient en chauffant en tubes scellés à 230° le toluène avec l'acide sulfurique fumant et l'anhydride phosphorique. L'acide libre est une masse cristalline déliquescente, s'altérant à 100°. Son *sel de potassium* $C^7H^6(SO^3K)^2$ forme des prismes efflorescents, insolubles dans l'alcool. Le *sel de baryum* $C^7H^6(SO^3)^2Ba, 3\frac{1}{2}H^2O$ est confusément cristallin, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.



CRÉSOLS $C^6H^4<^{CH^3}_{OH}$.

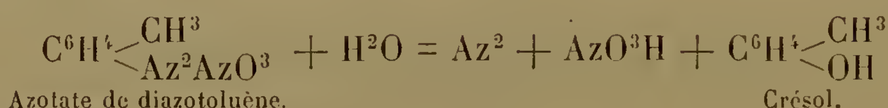
866. — Les crésols ou crésylols sont les phénols correspondants au toluène. Aussi peut-on les obtenir en partant de cet hydrocarbure au moyen des réactions qui nous ont permis de transformer la benzine en phénol. Ainsi ils prennent naissance par fusion avec la potasse des acides toluène sulfoniques :



$$C^6H^4<^{CH^3}_{SO^3K} + KOH = SO^3K^2 + C^6H^4<^{CH^3}_{OH}$$

Toluène sulfonate de potassium. Crésol.

ainsi que par décomposition par ébullition avec l'eau des azotates de diazotoluène :

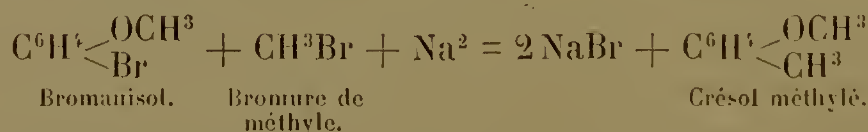


$$C^6H^4<^{CH^3}_{Az^2AzO^3} + H^2O = Az^2 + AzO^3H + C^6H^4<^{CH^3}_{OH}$$

Azotate de diazotoluène. Crésol.

et par oxydation directe du toluène au moyen de l'oxygène en présence du chlorure d'aluminium, ou de l'eau oxygénée.

Mais on peut également faire la synthèse des crésols en introduisant la chaîne latérale CH^3 dans un dérivé du phénol ordinaire. Ainsi le sodium réagit sur un mélange de bromure de méthyle et d'anisol bromé en donnant l'éther méthylique du crésol.

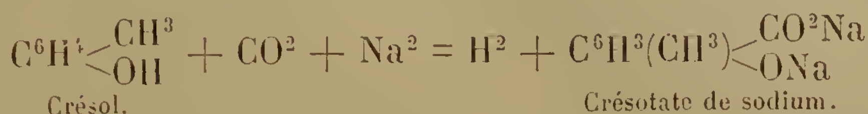


$$C^6H^4<^{OCH^3}_{Br} + CH^3Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^4<^{OCH^3}_{CH^3}$$

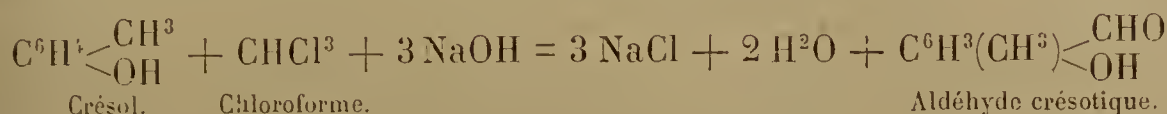
Bromanisol. Bromure de méthyle. Crésol méthylé.

Ces crésols rappellent beaucoup le phénol par leurs propriétés physiques, leur odeur, et sont mélangés avec lui dans le goudron

de houille et surtout dans le goudron de bois ou *créosote*. Comme le phénol, ils fixent l'acide carbonique en présence du sodium et se convertissent en crésotates de sodium, homologues du salicylate.



De même le chloroforme réagit sur une solution alcaline de crésol en donnant les aldéhydes crésotiques.

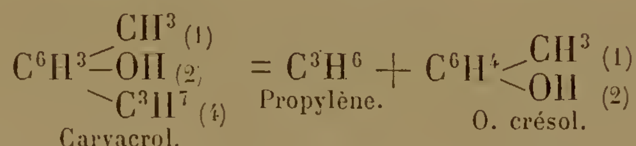


Les crésols sont des antiseptiques et des toxiques puissants à la manière du phénol ordinaire. Ils sont encore moins solubles dans l'eau que le phénol, et en ont l'odeur désagréable. Aussi sont-ils restés sans emploi médical.

ORTHOCRÉSOL.

867. — L'orthocrésol existe, mélangé à son isomère para, dans les phénols synthétiques dont nous avons décrit plus haut la formation, ainsi que dans le goudron de houille. Ces deux corps ne peuvent être complètement séparés.

On l'obtient au contraire parfaitement pur en chauffant le carvacrol avec l'anhydride phosphorique.



Il se dégage du propylène et il reste un éther phosphorique de l'o. crésol, qui, fondu avec la potasse, fournit le crésol pur.

Le meilleur procédé de préparation de ce corps, mais qui le donne mélangé d'un peu du composé para, consiste à chauffer une solution aqueuse de sulfate d'o. toluidine avec du nitrite de sodium, à acidifier le liquide et à l'épuiser par l'éther. Les rendements sont de 75 p. 100.

L'o. crésol forme de grands prismes fusibles à 31°, bouillant à 185°. Sa solution aqueuse se colore en bleu par le chlorure ferrique.

MÉTACRÉSOL.

868. — Le m. crésol s'obtient aisément en chauffant le thymol, isomère du carvacrol, avec l'anhydride phosphorique. Il se dé-

double de même en propylène et m. crésol. Voici comment il convient d'opérer. On chauffe lentement 100 grammes de thymol avec 35 grammes d'anhydride phosphorique; le dégagement de propylène commence immédiatement; lorsqu'il est terminé, ce qui exige 10 à 12 heures, on verse la masse sirupeuse dans 115 grammes d'hydrate de potassium fondu, et on maintient le feu pendant 5 à 10 minutes; on laisse refroidir, on dissout la masse dans l'eau, on agite avec l'éther pour enlever des matières colorantes, puis on acidule et on épuise de nouveau par l'éther qui dissout le m. crésol; on le purifie par rectification. Le rendement est de 34 p. 100 du poids du thymol employé; on peut en outre recueillir le propylène en le condensant dans du brome.

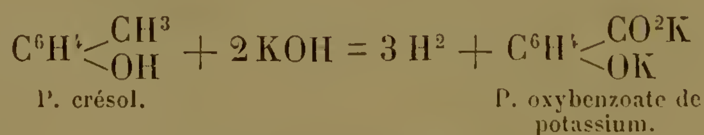
Le m. crésol est un liquide incolore, sentant le phénol, rougissant rapidement au contact de l'air. Il bout à 201°, et ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Sa solution aqueuse se colore en bleu par le perchlorure de fer.

PARACRÉSOL.

869. — C'est le mieux connu et le plus facile à préparer des trois isomères. On l'obtient en partant du chlorhydrate de p. toluidine que l'on additionne de nitrite de sodium, puis de bichromate de potassium. Il se produit un précipité rouge de chromate de diazotoluène, que l'on lave rapidement à l'eau et que l'on chauffe au réfrigérant ascendant avec de l'acide sulfurique étendu de 4 parties d'une solution d'acide sulfureux. Enfin on épuise le liquide avec l'éther, et on rectifie le produit de l'évaporation de celui-ci.

Le p. crésol forme des prismes d'odeur désagréable, fusibles à 36°, bouillant à 202°. Il est très peu soluble dans l'eau et dans une solution de carbonate d'ammonium, facilement soluble dans l'ammoniaque. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse se colore en bleu par le chlorure ferrique.

La potasse en fusion l'oxyde et le convertit en acide p. oxybenzoïque.



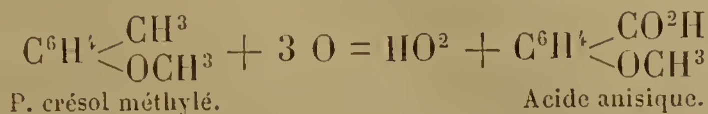
$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{OH} + 2\,KOH = 3\,H^2 + C^6H^4{<}^{CO^2K}_{OK}$$

P. crésol. — P. oxybenzoate de potassium.

Le perchlorure de phosphore le transforme en p. chlorotoluène.

On obtient son *éther méthylique* $C^7H^7{-}OCH^3$ en dissolvant le p. crésol dans la potasse et chauffant la dissolution avec l'io-

dure de méthyle. C'est un liquide incolore, bouillant à 170°. Oxydé par l'acide chromique, il se transforme en acide anisique.

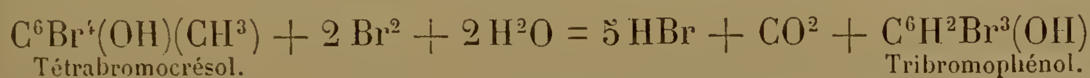


$$C^6H^4<^{CH^3}_{OCH^3} + 3\,O = HO^2 + C^6H^4<^{CO^2H}_{OCH^3}$$

P. crésol méthylé. Acide anisique.

L'anhydride acétique le convertit en *acétylcrésol* $C^6H^4<^{CH^3}_{OC^2H^3O}$, liquide jaunâtre, d'odeur désagréable, bouillant à 208-210°.

Le brome donne avec le p. crésol un dérivé *monobromé* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(2)}Br_{(3)}$ fusible à 18°, bouillant à 220°, et un dérivé *tétrabromé* $C^6(CH^3)(OH)Br^4$ en lamelles fusibles à 220°, qu'un excès d'eau de brome convertit en tribromophénol en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique.



$$C^6Br^4(OH)(CH^3) + 2\,Br^2 + 2\,H^2O = 5\,HBr + CO^2 + C^6H^2Br^3(OH)$$

Tétrabromocrésol. Tribromophénol.

Cette réaction est importante, car elle montre que la transformation d'un phénol en tribromophénol fusible à 95° n'est pas suffisante pour caractériser le phénol ordinaire, puisque le p. crésol peut en donner dans les mêmes conditions. Nous savons en outre que l'acide salicylique en fournit également quand on le traite par l'eau de brome.

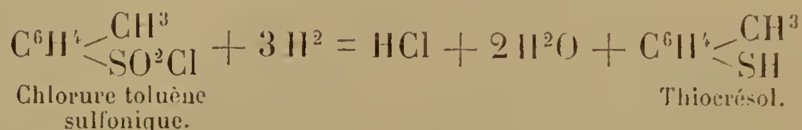
L'acide nitrique donne avec le crésol un *nitro* et un *dinitrocrésol*. Ces composés se forment également par l'action de l'acide azoteux sur la paratoluidine. Ces composés sont acides et forment des sels bien définis ; leur sel de potassium constitue une belle matière colorante jaune connue sous le nom de *jaune Victoria*.

Le *mononitrocrésol* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzO^2)_{(2)}(OH)$ se sépare du dérivé dinitré par distillation avec la vapeur d'eau. Il forme des aiguilles aplaties, jaunes, fusibles à 33°,5, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Le *sel de sodium* $C^7H^6(AzO^2)ONa$ forme des aiguilles rouge foncé, solubles dans l'eau et l'alcool. Son *éther méthylique* $C^7H^6(AzO^2)(OCH^3)$ forme de longues aiguilles feutrées, bouillant à 274°.

Le *dinitrocrésol* $C^6H^3(CH^3)(AzO^2)^2OH$ n'est pas volatil avec la vapeur d'eau ; il forme de longues aiguilles jaunes fusibles à 84°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Ses sels sont anhydres. Le *sel de potassium* forme de longues aiguilles rouges, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, teignant la laine en jaune.

THIOCRÉSOLS $C^6H^4<^{CH^3}_{SH}$.

870. — Ces composés représentent les crésols dont l'oxygène est remplacé par du soufre. Les trois thiocrésols possibles sont connus et se préparent en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique les chlorures des acides toluène sulfoniques correspondants.



$$C^6H^4<^{CH^3}_{SO^2Cl} + 3H^2 = HCl + 2H^2O + C^6H^4<^{CH^3}_{SH}$$

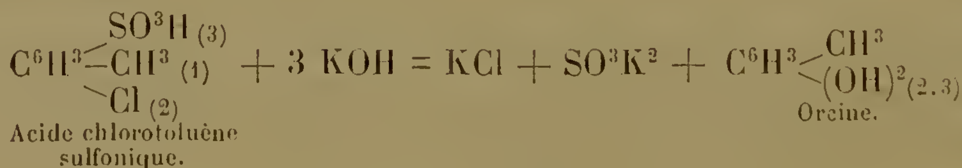
Chlorure toluène sulfonique. — Thiocrésol.

L'*orthothiocrésol* cristallise en paillettes fusibles à 15°, distillables à 188°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le *m. thiocrésol* est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 195° et ne se sodifiant pas à —10°. Le *p. thiocrésol* cristallise en grandes lames fusibles à 43°, bouillant à 191°. Il se dissout facilement dans l'alcool, et cette solution donne, par addition d'une solution alcoolique de chlorure mercurique, un mercaptide $(C^7H^7S)^2Hg$, cristallisé en grandes lamelles nacrées insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

ORCINE $C^6H^3<^{(OH)^2}_{CH^3}$.

871. — Parmi les diphénols correspondants au toluène, le mieux étudié et le plus intéressant est certainement l'orcine. Elle a été découverte en 1829 par Robiquet dans des feuilles de la *Variolaria dealbata*. Elle se forme par dédoublement de l'érythrine contenue dans un grand nombre de lichens, et nous avons indiqué le traitement qu'il faut leur faire subir à propos de la préparation de l'érythrite (t. III, p. 450). L'orcine brute que l'on obtient comme résidu est dissoute dans l'eau, portée à l'ébullition avec du noir animal, filtrée et abandonnée à cristallisation. On sépare les cristaux, et on les distille dans le vide.

On peut réaliser la synthèse de l'orcine en fondant avec la potasse l'acide o. chlorotoluène m. sulfonique (obtenu par dissolution du toluène o. monochloré dans l'acide sulfurique) (G. Vogt et Henninger).

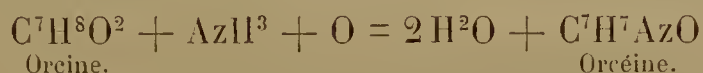


$$C^6H^3\begin{cases} SO^3H_{(3)} \\ CH^3_{(1)} \\ Cl_{(2)} \end{cases} + 3\,KOH = KCl + SO^3K^2 + C^6H^3<^{CH^3}_{(OH)^2_{(2.3)}}$$

Acide chlorotoluène sulfonique. — Orcine.

L'orcine fond à 106° et bout à 280°. Cristallisée dans l'eau, elle forme un hydrate renfermant une molécule d'eau, fusible à 56-57°. Elle se colore en rouge foncé au contact de l'air ; sa solution aqueuse ne réduit le nitrate d'argent qu'en présence de l'ammoniaque. Elle se colore en bleu foncé par le chlorure ferrique, et en pourpre, puis en jaune, par le chlorure de chaux.

L'orcine s'unit avec les alcalis en formant des combinaisons très instables, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Elle absorbe également le gaz ammoniac sec en formant une combinaison qui s'altère au contact de l'air humide en formant une belle matière colorante, l'*orcéine*.

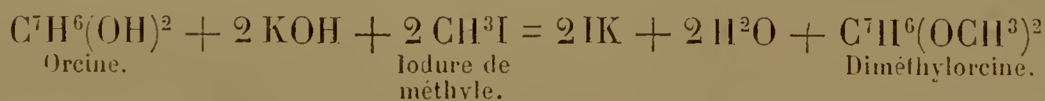


$$\underset{\text{Orcine.}}{C^7H^8O^2} + AzH^3 + O = 2\,H^2O + \underset{\text{Orcéine.}}{C^7H^7AzO}$$

Cette orcéine paraît être un mélange de plusieurs substances. Elle se dissout dans les alcalis avec une belle coloration rouge. On utilise fréquemment les propriétés tinctoriales de l'orcéine. L'orseille, le tournesol, sont ainsi obtenus par décomposition des lichens au contact de l'air et en présence d'une eau ammoniacale. On a même utilisé dans l'industrie l'orcine synthétique et l'orcéine qui en dérive pour teindre les tissus.

ÉTHERS DE L'ORCINE.

872. — Lorsque l'on chauffe pendant 6 heures au réfrigérant ascendant 1 partie d'orcine sèche, 1 partie de potasse, 3 parties d'iodure de méthyle avec un excès d'alcool méthylique, on obtient un mélange de monométhyl et de diméthylorcine.



$$\underset{\text{Orcine.}}{C^7H^6(OH)^2} + 2\,KOH + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\,CH^3I} = 2\,IK + 2\,H^2O + \underset{\text{Diméthylorcine.}}{C^7H^6(OCH^3)^2}$$

On chasse l'alcool au bain-marie, on acidule par l'acide chlorhydrique, et on épuise par l'éther. La liqueur éthérée, agitée avec la potasse étendue, lui cède l'excès d'orcine et la monométhylorcine qui s'y dissolvent grâce à leur fonction phénolique, tandis que la diméthylorcine reste dans le liquide éthéré. La solution potassique est décomposée par l'acide sulfurique, agitée avec l'éther, et le produit d'évaporation de celui-ci fournit la méthylorcine par rectification.

La *monométhylorcine* est une huile épaisse bouillant à 273°, se colorant à l'air en rouge brun. Elle est peu soluble dans l'eau.

La *diméthylorcine* est un liquide mobile, bouillant à 244°. L'eau de brome la convertit en *dibromo diméthylorcine* $C^7H^4Br^2(OCH^3)_2$ qui cristallise en lamelles fusibles à 164°.

L'action de l'anhydride acétique convertit l'orcine dès la température ordinaire en un dérivé mono et un dérivé diacétique. La *monoacétylorcine* $C^7H^6(OH)(OC^2H^3O)$ est une huile bouillant à 284–286°. La *diacétylorcine* cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 25°, sublimables sans altération, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ORCINE.

873. — L'orcine donne avec le brome des dérivés mono, tri et pentasubstitués ; le chlore agit de même. Il faut donc admettre que, dans les dérivés pentasubstitués, les oxhydriles phénoliques sont attaqués et remplacés par des groupes O Br ; en effet cette substitution s'opérant à froid, il est peu vraisemblable que le groupe CH^3 soit attaqué. Le dérivé trisubstitué est celui que l'on obtient le plus facilement.

La *monobromorcine* $C^7H^7BrO^2$ forme des cristaux rhomboïdaux, jaunes, fusibles à 135°, se sublimant à cette température, mais se décomposant si l'on chauffe davantage. Elle est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

La *tribromorcine* $C^7H^5Br^3O^2$ forme des aiguilles soyeuses, fondant à 103°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. La potasse aqueuse la colore en brun violet. La *pentabromorcine* $C^7H^3Br^5O^2$ fond à 126°.

La *trichlororcine* $C^7H^5Cl^3O^2$ est le produit principal de l'action du chlore sur une solution aqueuse d'orcine. Elle forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 123°, se décomposant à une température plus élevée, distillant avec la vapeur d'eau.

L'orcine se dissout dans l'acide azotique refroidi additionné d'acide sulfurique ; l'addition d'eau sépare la *trinitrorcine* $C^7H^5(AzO^2)^3O^2$ sous forme de longues aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude, fusibles à 162° et se décomposant avec explosion à 200°. Le chlorure de chaux la transforme à froid en chloropicrine. Le chlorure ferrique la colore en brun.

C'est un acide énergique, bibasique ; ses sels sont beaucoup plus

solubles que ceux de l'acide picrique. Le *sel de potassium* $C^7H^3(AzO^2)^3O^2K^2$ forme de fines aiguilles orangées, solubles dans l'eau bouillante; le *sel de baryum* $C^7H^3(AzO^2)^3O^2Ba, 3H^2O$ forme des aiguilles jaunes, brillantes, devenant anhydres à 100°.

Par réduction de la trinitrorcine, on obtient la *triamidoorcine* $C^7H^3(AzH^2)^3(OH)^2$ en belles aiguilles mordorées solubles dans les acides et les alcalis. Le *sulfate* cristallise en paillettes pourpres, peu solubles. Le *chlorhydrate* forme des aiguilles brunes, soyeuses.

Dosage de l'orcine. — On peut doser l'orcine, soit au moyen de l'hypochlorite de sodium, ajouté jusqu'à ce qu'une goutte de réactif ne produise plus de coloration rouge passagère en tombant dans la solution, soit, comme le phénol, en déterminant la quantité d'eau de brome nécessaire pour convertir l'orcine en tribromorcine. Ces deux procédés de dosage ont l'inconvénient d'exiger que la solution d'orcine sur laquelle on opère ne contienne ni amines ni phénols.

LUTORCINE $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)^2_{(2,4)}$.

874. — Ce composé, isomère de l'orcine, a été obtenu en fondant avec la potasse le p. crésol orthobromé. On peut également le préparer en décomposant par l'acide nitreux le diamidotoluène $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzH^2)_{(2,4)}$ correspondant au dinitrotoluène ordinaire.

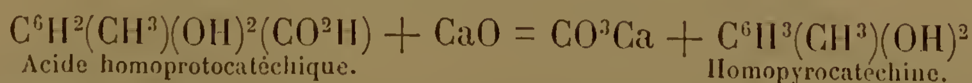
La lutorcine obtenue est purifiée par distillation dans le vide et cristallisation dans le toluène bouillant.

La lutorcine forme des aiguilles incolores, groupées en sphères, fusibles à 104°, bouillant à 267°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans la benzine et le chloroforme. Elle n'est pas précipitée par l'acétate de plomb, et se colore en bleu fugace par le chlorure ferrique.

L'acide phtalique la convertit en une phtaléine semblable à celle de la résorcine, dont elle présente donc la plupart des réactions.

HOMOPYROCATÉCHINE $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)^2_{(3,4)}$.

875. — Ce composé prend naissance par distillation sèche de l'acide homoprotocatéchique avec la chaux.



$$\underset{\text{Acide homoprotocatéchique.}}{C^6H^2(CH^3)(OH)^2(CO^2H)} + CaO = CO^3Ca + \underset{\text{Homopyrocatéchine.}}{C^6H^3(CH^3)(OH)^2}$$

On l'obtient également en traitant par le nitrite de sodium la

m. amidop. toluidine; enfin on peut la préparer en traitant le créosol par l'acide iodhydrique.



$$C^6H^3(CH^3)(OH)(OCH^3) + HI = CH^3I + C^6H^3(CH^3)(OH)^2$$

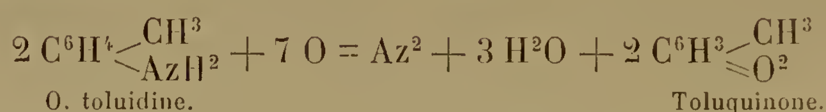
Créosol. — Iodure de méthyle. — Homopyrocatéchine.

Elle est incristallisable, réduit à froid la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent. Elle donne une coloration verte avec le chlorure ferrique.

Son éther méthylique ou *créosol* est contenu à côté du gayacol dans le goudron de hêtre et les produits de distillation sèche de la résine de gayac. C'est un liquide incolore bouillant à 219°. Il se dissout dans la soude, et cette solution, additionnée d'iodure de méthyle, fournit le *méthylcréosol* $C^7H^6(OCH^3)^2$ que l'on rencontre également dans le goudron de hêtre. C'est un liquide plus lourd que l'eau, bouillant à 214-218°.

TOLUQUINONE $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(O)^2_{(2,5)}$.

876. — La toluquinone prend naissance dans l'oxydation du sulfate d'orthotoluidine.



$$2\,C^6H^4{<}^{CH^3}_{AzH^2} + 7\,O = Az^2 + 3\,H^2O + 2\,C^6H^3{<}^{CH^3}_{O^2}$$

O. toluidine. — Toluquinone.

On la prépare en suivant les précautions que nous avons indiquées à propos de la quinone.

Elle cristallise en lames jaune d'or, très volatiles, fusibles à 69°, possédant l'odeur de la quinone. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et l'alcool. L'acide sulfureux la convertit en *toluhydroquinone* $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$ qui est encore un isomère de l'orcine. La toluhydroquinone cristallise en longues aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau, fusibles à 124°, se combinant avec la toluquinone en donnant un composé correspondant à la quinhydrone, fusible à 52°.

L'hydrotoluquinone donne un éther monométhylique cristallisé, fusible à 72° et bouillant à 240°, et un éther diméthylique liquide, à odeur de fenouil, distillant à 214°.

MÉTHYLPYROGALLOL $C^6H^2(CH^3)(OH)^3$.

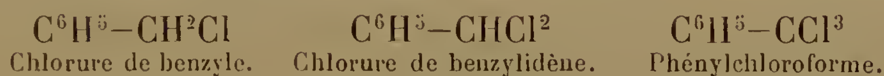
877. — Les portions supérieures du goudron de hêtre renferment l'éther diméthylique d'un homologue du pyrogallol, qu'Hofmann

a désigné sous le nom de *méthylpyrogallol*. Pour l'isoler, on traite par le chlorure de benzoyle la portion de ce goudron susceptible de se combiner aux alcalis et bouillant à 255-277°, puis on soumet ce liquide à la cristallisation fractionnée. On isole ainsi un éther diméthylbenzoïque qui fond à 118°. Ce composé est saponifié par la potasse alcoolique pour enlever le groupement benzoïque, puis par l'acide chlorhydrique pour éliminer les groupes OCH^3, et on obtient ainsi le méthylpyrogallol, en petites aiguilles solubles dans l'eau et la benzine, fusibles à 129°, sublimables. Sa solution alcaline brunit au contact de l'air.

Son *éther diméthylique* $C^6H^2(CH^3)(OH)(OCH^3)^2$ fond à 36° et bout à 265°.

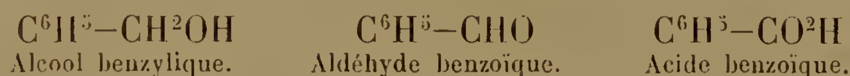
Dans tous les dérivés du toluène que nous venons d'étudier, la substitution portait uniquement sur le noyau benzénique, le groupe CH^3 restait intact.

Nous allons maintenant passer en revue les composés où les atomes d'hydrogène du groupe méthyle sont également substitués. Le remplacement successif de ces atomes par du chlore nous fournit les 3 chlorures :



$C^6H^5-CH^2Cl$ — Chlorure de benzyle. $C^6H^5-CHCl^2$ — Chlorure de benzylidène. $C^6H^5-CCl^3$ — Phénylchloroforme.

et à chacun correspond un hydrate ou un anhydride de cet hydrate.

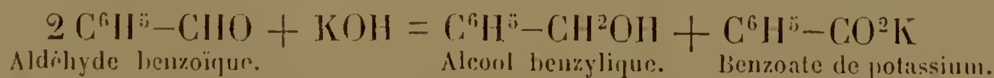


$C^6H^5-CH^2OH$ — Alcool benzylique. C^6H^5-CHO — Aldéhyde benzoïque. $C^6H^5-CO^2H$ — Acide benzoïque.

Nous aurons donc successivement à étudier ces trois classes de composés, et nous y rattacherons les corps en dérivant par substitution dans le noyau, absolument comme nous avons étudié à la suite du toluène ses dérivés par substitution dans le noyau benzénique.

ALCOOL BENZYLIQUE $C^6H^5-CH^2OH$.

878. — L'alcool benzylique a été découvert en 1853 par Cannizaro en faisant réagir la potasse alcoolique sur l'aldéhyde benzoïque.



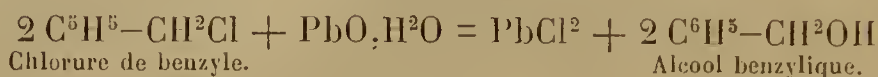
$$2\,C^6H^5-CHO + KOH = C^6H^5-CH^2OH + C^6H^5-CO^2K$$

Aldéhyde benzoïque. — Alcool benzylique. — Benzoate de potassium.

Il est plus avantageux de faire agir l'amalgame de sodium sur

l'aldéhyde benzoïque; on évite ainsi la production d'acide benzoïque qui fait perdre la moitié de l'aldéhyde employée.

Le procédé de préparation le plus simple consiste à faire bouillir pendant quelques heures le chlorure de benzyle avec de l'eau et de l'hydrate de plomb (Ch. Lauth et E. Grimaux) :



$$2\,C^6H^5{-}CH^2Cl + PbO.H^2O = PbCl^2 + 2\,C^6H^5{-}CH^2OH$$

Chlorure de benzyle. — Alcool benzylique.

enfin cet alcool existe à l'état d'éthers dans le styrax, le baume du Pérou.

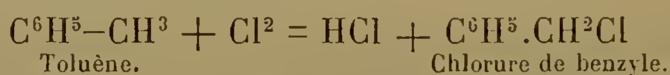
C'est un liquide incolore, plus lourd que l'eau, fortement réfringent. Il bout à 206°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

La plupart des réactifs agissent sur le groupe alcoolique, comme sur ceux de la série grasse. Les acides le convertissent en éthers, les oxydants en aldéhyde et en acide benzoïques.

ÉTHERS BENZYLIQUES.

879. — Le *chlorure de benzyle* $C^6H^5.CH^2Cl$ est isomérique avec les toluènes monochlorés; c'est le plus important de ces éthers, et il est l'objet d'une grande préparation industrielle; il sert en effet à la préparation de l'aldéhyde et de l'acide benzoïques.

On le prépare en dirigeant un courant de chlore dans la vapeur du toluène maintenu à l'ébullition :



$$C^6H^5{-}CH^3 + Cl^2 = HCl + C^6H^5.CH^2Cl$$

Toluène. — Chlorure de benzyle.

Le liquide est ensuite lavé à l'eau alcaline, séché, puis rectifié pour le séparer du chlorure de benzylidène et du phénylchloroforme qui ont pris naissance en même temps (Lauth et Grimaux). C'est un liquide incolore, d'odeur faible à la température ordinaire, piquant vivement les yeux à la température de l'ébullition, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il bout à 183°.

Nous avons vu que l'hydrate de plomb le transforme en alcool benzylique. Les azotates de plomb et de cuivre l'oxydent et donnent l'aldéhyde benzoïque.



$$2\,C^6H^5{-}CH^2Cl + (AzO^3)^2Pb = PbCl^2 + C^6H^5{-}CHO + H^2O + Az^2O^4$$

Chlorure de benzyle. — Aldéhyde benzoïque.

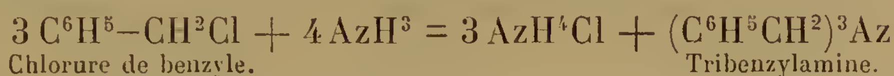
L'acide azotique étendu pousse plus loin l'oxydation et donne l'acide benzoïque.

Le brome agit de même sur le toluène maintenu en ébullition et le convertit en bromure de benzyle $C^6H^5-CH^2Br$, liquide incolore, bouillant à 202°.

L'acétate de benzyle $C^6H^5CH^2(C^2H^3O^2)$ prend naissance soit par l'action de l'acide acétique sur l'alcool benzylique, soit par double décomposition entre le chlorure de benzyle et l'acétate de potassium. C'est un liquide épais, plus dense que l'eau, bouillant à 210°.

BENZYLAMINES.

880. — Lorsque l'on mélange des solutions alcooliques d'ammoniaque et de chlorure de benzyle, il se dépose de la tribenzylamine, et il reste en solution des chlorhydrates de mono et de dibenzylamine.



$$3\,C^6H^5-CH^2Cl + 4\,AzH^3 = 3\,AzH^4Cl + (C^6H^5CH^2)^3Az$$

Chlorure de benzyle. Tribenzylamine.

On distille l'alcool et on reprend par l'eau qui dissout les chlorhydrates et laisse la tribenzylamine, et on fait cristalliser la solution. Les dernières portions décomposées par la potasse, laissent surnager une huile qui est la monobenzylamine mélangée d'un peu de dibenzylamine. Ce procédé fournit presque exclusivement de la tribenzylamine.

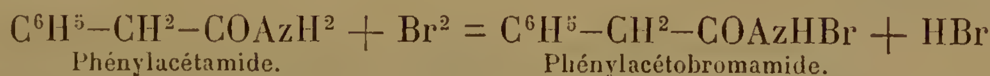
On peut obtenir la monobenzylamine pure, soit en chauffant le chlorure de benzyle avec l'isocyanate d'argent, et décomposant par la potasse l'éther isocyanique ainsi obtenu :



$$C^6H^5-CH^2-AzCO + KOH + H^2O = CO^3K^2 + C^6H^5-AzH^2$$

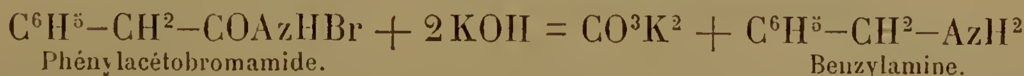
Cyanate de benzyle. Benzylamine.

soit en traitant la phénylacétamide par le brome, et décomposant par la potasse la bromamide formée.



$$C^6H^5-CH^2-COAzH^2 + Br^2 = C^6H^5-CH^2-COAzHBr + HBr$$

Phénylacétamide. Phénylacétobromamide.



$$C^6H^5-CH^2-COAzHBr + 2\,KOH = CO^3K^2 + C^6H^5-CH^2-AzH^2$$

Phénylacétobromamide. Benzylamine.

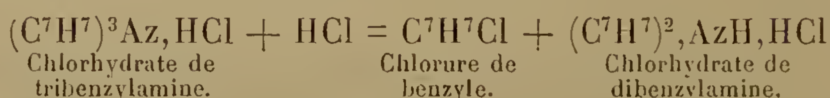
La monobenzylamine est un liquide incolore, bouillant à 183°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, séparable de ses solutions aqueuses par un excès de potasse.

C'est une base énergique, attirant l'acide carbonique de l'air en donnant un carbonate cristallisé. Le *chlorhydrate* C^7H^9Az,HCl forme des lames striées très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

La *dibenzylamine* $(C^7H^7)^2AzH$ est un liquide visqueux, soluble dans l'alcool et l'éther; son chlorhydrate cristallise en lames peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, fusibles à 200°. Le chloroplatinate forme des aiguilles orangées.

La *tribenzylamine* $(C^7H^7)^3Az$ cristallise en lames blanches, nacrées, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle fond à 91° et ne distille pas sans altération. C'est une base faible, ses sels sont décomposés par ébullition avec un grand excès d'eau. Le *chlorhydrate* cristallise en belles aiguilles peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool.

L'acide chlorhydrique gazeux la décompose à 250° en chlorhydrate de dibenzylamine et chlorure de benzyle.



$$(C^7H^7)^3Az,HCl + HCl = C^7H^7Cl + (C^7H^7)^2,AzH,HCl$$

Chlorhydrate de tribenzylamine. — Chlorure de benzyle. — Chlorhydrate de dibenzylamine.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE.

881. — L'alcool benzylique ne se prête pas aux substitutions dans le noyau aromatique; le groupe alcoolique CH^2OH étant facilement attaquable par les réactifs est toujours le premier détruit; mais ses éthers, principalement le chlorure de benzyle, sont susceptibles de substitution, et l'on peut remonter de ces composés aux alcools benzyliques substitués, en les faisant bouillir avec de l'eau et de l'hydrate de plomb (Beilstein et Kuhlberg).

C'est ainsi qui l'on a préparé l'*alcool p. chlorobenzylique* $C^6H^4{<}^{CH^2OH\,(1)}_{Cl\,(4)}$ par saponification du chlorure de p. chlorobenzyle. Il cristallise en longs prismes, fusibles à 66°, bouillant sans décomposition.

L'alcool *dichlorobenzylique* $C^6H^3Cl^2{-}CH^2OH$, se prépare de même en partant du chlorure de dichlorobenzyle. Il forme des aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, fusibles à 77°. On a de même obtenu les *alcools trichloro et tétrachlorobenzyliques*, ce dernier en fines aiguilles fusibles à 193°.

Les éthers chlorhydriques de ces alcools qui nous ont servi de point de départ pour leur préparation se forment par l'action d'un excès de chlore sur le toluène. On a ainsi préparé : le *chlorure de p. chlorobenzyle* $C^6H^4(Cl){-}CH^2Cl$ liquide bouillant à 213°; le *chlorure de dichlorobenzyle* $C^6H^3(CH^2Cl)_{(1)}Cl^2_{(3.4)}$ liquide bouil-

lant à 234°; le *chlorure de trichlorobenzyle*, bouillant à 273°; le *chlorure de tétrachlorobenzyle* $C^6H(CH^2Cl)Cl^4$ bouillant à 296° et enfin le *chlorure de pentachlorobenzyle* $C^6Cl^5CH^2Cl$, solide, fusible à 103°, bouillant à 325°.

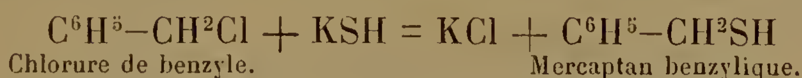
L'*alcool m. nitrobenzylique* $C^6H^4(AzO^2)_{(3)}(CH^2OH)_{(1)}$ se forme en même temps que du m. nitrobenzoate de potassium, lorsque l'on chauffe l'aldéhyde m. nitrobenzoïque avec la potasse alcoolique. C'est une huile épaisse, non distillable sans décomposition.

L'*alcool p. nitrobenzylique* $C^6H^4(AzO^2)_{(4)}CH^2OH_{(1)}$ se produit par la saponification de son acétate par une solution aqueuse d'ammoniaque. Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 93°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool. Son *acétate* prend naissance lorsque l'on dissout l'acétate de benzyle dans l'acide nitrique fumant. Il cristallise en prismes jaunes, fusibles à 78°.

L'alcool p. nitrobenzylique se dissout dans l'acide azotique fumant et refroidi; l'addition d'eau en précipite l'*alcool dinitrobenzylique* $C^6H^3(AzO^2)^2CH^2OH$ en aiguilles incolores, fusibles à 71°.

MERCAPTAN BENZYLIQUE $C^6H^5—CH^2,SH$.

882. — Le mercaptan benzylique représente l'alcool benzylique dont l'oxygène est remplacé par du soufre. Il se produit par l'action du sulfhydrate de potassium sur le chlorure de benzyle.



$$\underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{C^6H^5{-}CH^2Cl} + KSH = KCl + \underset{\text{Mercaptan benzylique.}}{C^6H^5{-}CH^2SH}$$

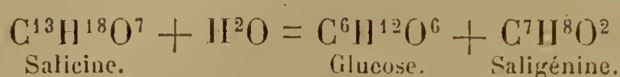
C'est un liquide incolore, d'une odeur rappelant celle du mercaptan éthylique, bouillant à 194°. Il s'oxyde facilement à l'air, en donnant le *disulfure de benzyle* $(C^6H^5{-}CH^2S)^2$ qui cristallise en lamelles fusibles à 66°. Il dissout l'oxyde de mercure en donnant un mercaptide $(C^6H^5{-}CH^2S)^2Hg$, bien cristallisé.

Si l'on remplace dans la préparation précédente le sulfhydrate de potassium par le sulfure, on obtient le *sulfure de benzyle* $(C^6H^5{-}CH^2)^2S$ qui cristallise en tables fusibles à 49°, se décomposant à une température plus élevée, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

ALCOOL SALICYLIQUE.

883. — L'alcool salicylique ou *saligénine* est l'alcool o. oxy-

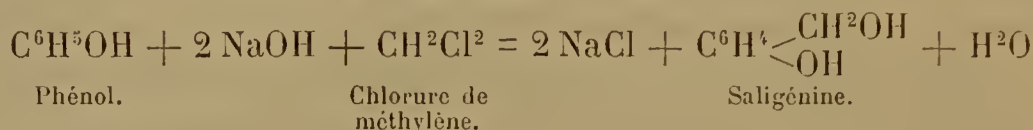
benzylique. Il a été découvert par Piria dans le dédoublement d'un glucoside, la *salicine*, sous l'influence d'un ferment soluble contenu dans les amandes, l'*émulsine;* le même dédoublement se produit par hydratation à 50° sous l'influence des acides dilués.



$$C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^7H^8O^2$$

Salicine. Glucose. Saligénine.

On peut en faire la synthèse en traitant une solution de phénol dans la soude par le chlorure de méthylène.



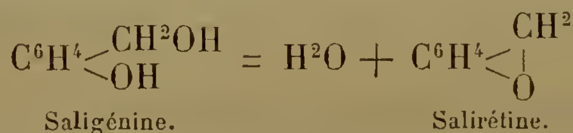
$$C^6H^5OH + 2\,NaOH + CH^2Cl^2 = 2\,NaCl + C^6H^4{<}^{CH^2OH}_{OH} + H^2O$$

Phénol. Chlorure de méthylène. Saligénine.

Pour la préparer, on délaye 50 grammes de salicine dans 50 grammes d'eau et on ajoute 2 amandes broyées avec de l'eau. On chauffe à 40° en agitant de temps en temps. Quand tout est dissous, on agite avec l'éther, et on fait cristalliser le résidu de l'évaporation de celui-ci dans l'eau bouillante.

La saligénine cristallise en tables nacrées rhomboïdales, fusibles à 82°, se sublimant à 100°. Elle se dissout dans 15 fois son poids d'eau froide, et est très soluble dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse se colore en bleu foncé par le chlorure ferrique.

L'alcool salicylique, à la fois alcool et phénol, devrait pouvoir fournir des éthers par l'action des acides ou des anhydrides. Ces éthers ne se forment pas, les acides le convertissant d'abord en un anhydride, la *salirétine*.



$$C^6H^4{<}^{CH^2OH}_{OH} = H^2O + C^6H^4{<}^{CH^2}_{O}$$

Saligénine. Salirétine.

Cette dernière est une substance amorphe, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, soluble dans l'alcool et l'éther.

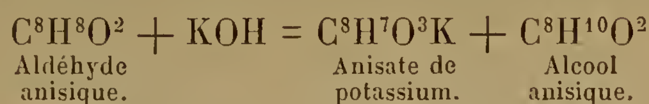
On rencontre dans les écorces de saules et les peupliers un principe cristallisé, la *salicine*, qui est le glucoside de l'alcool salicylique. On l'extrait en épuisant l'écorce de saule par l'eau bouillante, concentrant le liquide, le laissant digérer sur la litharge, filtrant et évaporant. La salicine se dépose et est purifiée par de nouvelles cristallisations. Elle forme de petites aiguilles orthorhombiques, fusibles à 120°, se décomposant au-dessus de 200°. Ses solutions sont très amères; elles dévient à gauche le plan de polarisation.

La salicine se colore en rouge sang quand on la traite par l'acide sulfurique concentré.

Les chlorures acides la convertissent en éthers; dans ce cas, ce sont les oxhydriles du glucose qui s'éthérifient. Le chlorure d'acétyle donne la *tétracétylsalicine* $C^{13}H^{14}(C^2H^3O)^4O^7$, qui cristallise en aiguilles brillantes peu solubles dans l'alcool froid. Le chlorure de benzoyle la convertit de même en *benzoylsalicine* $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7$. Cet éther se rencontre à côté de la salicine dans l'écorce du peuplier et en a d'abord été retiré, et désigné sous le nom de *populine*. Celle-ci cristallise en petits prismes peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool.

ALCOOL ANISIQUE $C^6H^4<^{CH^2OH\ (1)}_{OCH^3\ (4)}$.

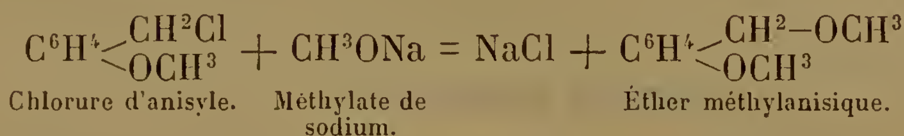
884. — L'alcool paroxybenzoïque n'est pas connu, mais on connaît son dérivé méthylique, l'*alcool anisique*. Ce corps prend naissance lorsque l'on traite l'aldéhyde anisique par une solution alcoolique de potasse.



$$C^8H^8O^2 + KOH = C^8H^7O^3K + C^8H^{10}O^2$$

Aldéhyde anisique. — Anisate de potassium. — Alcool anisique.

Il cristallise en prismes fusibles à 25°, bouillant à 248°. L'oxygène de l'air l'oxyde à 200° et le convertit en aldéhyde anisique. Les oxydants le transforment en acide anisique. L'acide chlorhydrique s'y combine en donnant le chlorure d'anisyle C^8H^9OCl, liquide huileux, non distillable, que le méthylate de sodium convertit en *éther méthylanisique* :



$$C^6H^4<^{CH^2Cl}_{OCH^3} + CH^3ONa = NaCl + C^6H^4<^{CH^2-OCH^3}_{OCH^3}$$

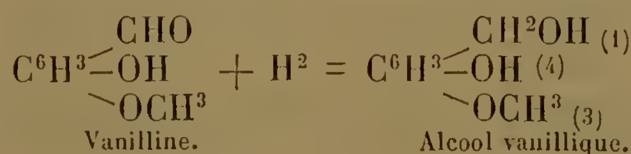
Chlorure d'anisyle. — Méthylate de sodium. — Éther méthylanisique.

liquide bouillant à 225° sans altération.

ALCOOL PROTOCATÉCHIQUE $C^6H^3<^{CH^2OH\ (1)}_{(OH)^2\ (3,4)}$.

885. — L'alcool protocatéchique, correspondant à l'acide du même nom, n'a pas été isolé à l'état de liberté, mais on connaît deux de ses éthers, l'alcool vanillique et l'alcool pipéronylique.

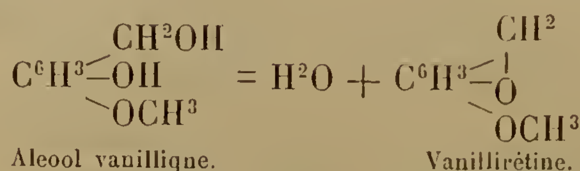
L'*alcool vanillique* se forme par hydrogénation de son aldéhyde, la vanilline, au moyen de l'amalgame de sodium.



$$C^6H^3\begin{cases}CHO\\OH\\OCH^3\end{cases} + H^2 = C^6H^3\begin{cases}CH^2OH\ (1)\\OH\ (4)\\OCH^3\ (3)\end{cases}$$

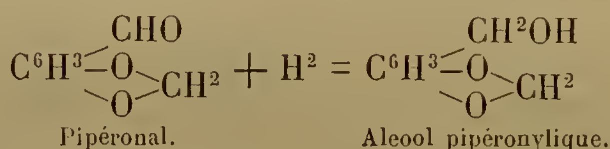
Vanilline. — Alcool vanillique.

Le produit de l'opération est saturé par l'acide chlorhydrique et épuisé par l'éther qui laisse par évaporation une huile jaune qui se prend rapidement en une masse de cristaux d'alcool vanillique. Celui-ci fond à 103°, est soluble dans l'eau chaude et l'alcool. Comme l'alcool salicylique, il ne donne pas d'éthers et se convertit par l'action des acides ou des chlorures acides en un anhydride amorphe, la *vanillirétine*.



L'acide sulfurique le dissout en se colorant en rouge violacé intense.

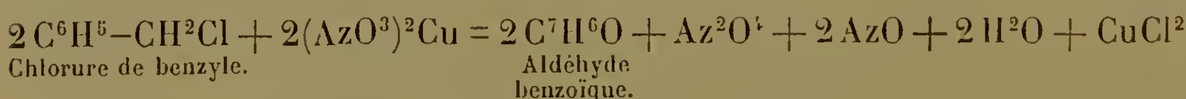
L'alcool *pipéronylique* est l'alcool méthylène protocatéchique. Il se forme par hydrogénation de son aldéhyde, le pipéronal.

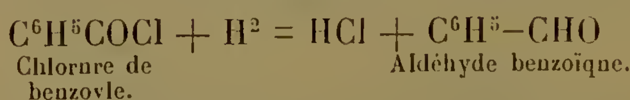


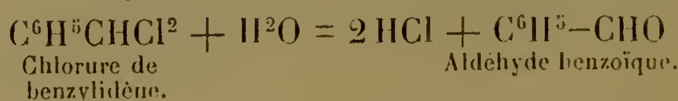
Il cristallise en prismes incolores, fusibles à 51°, peu solubles dans l'eau froide qui les liquéfie, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. L'acide azotique concentré l'oxyde et le transforme en produit nitré en donnant le nitropipéronal $C^8H^5(AzO^2)O^3$.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE C^6H^5-CHO.

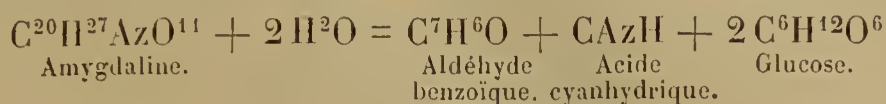
886. — L'aldéhyde benzoïque prend naissance dans un grand nombre de réactions : par oxydation de l'alcool benzylique ou de son éther chlorhydrique, le chlorure de benzyle; par réduction du chlorure de benzoyle au moyen de l'amalgame de sodium; par l'action de l'eau à haute température sur le chlorure de benzylidène :







Elle prend naissance dans le dédoublement de l'amygdaline par l'émulsine ou les acides étendus (Liebig et Wöhler).



$$C^{20}H^{27}AzO^{11} + 2H^2O = C^7H^6O + CAzH + 2C^6H^{12}O^6$$

Amygdaline. Aldéhyde benzoïque. Acide cyanhydrique. Glucose.

Cette dernière réaction, qui permet de l'obtenir au moyen de l'amygdaline contenue dans les amandes amères, lui a valu le nom d'*essences d'amandes amères.*

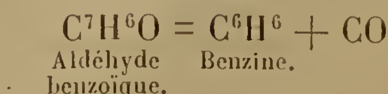
On écrase les amandes et on les presse de façon à en séparer l'huile, puis on les laisse macérer 24 heures avec l'eau; au bout de ce temps, on dirige un courant de vapeur d'eau dans ce magma. L'essence d'amandes amères distille avec l'eau, et vient se réunir au fond du récipient. Cette essence retient énergiquement l'acide cyanhydrique qui semble y être combiné. On peut le séparer en l'agitant avec de l'eau et de l'oxyde de mercure, et rectifiant la partie insoluble.

L'aldéhyde benzoïque a pris depuis quelques années une grande importance industrielle et est alors préparée par l'un des deux procédés suivants. On fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant ascendant 1 partie de chlorure de benzyle avec 10 parties d'eau et 1 partie 1/2 d'azotate de cuivre. Lorsque le dégagement de vapeurs nitreuses est terminé, on sépare la couche huileuse formée, on la lave à la soude étendue pour enlever l'acide benzoïque formé, on la sèche et on la rectifie. Ou bien on chauffe en autoclave à 150° du chlorure de benzylidène avec 10 fois son poids d'eau, et on purifie par fractionnement la couche huileuse qui se sépare.

Quel que soit le procédé employé, l'aldéhyde benzoïque ainsi obtenue renferme une certaine quantité d'hydrocarbures chlorés qui ont échappé à l'action des réactifs. Pour la purifier, on l'agite avec une solution concentrée de bisulfite de sodium. Il se produit une masse cristalline que l'on lave à l'alcool et que l'on décompose par ébullition avec le carbonate de sodium; puis on la rectifie dans un courant d'hydrogène pour éviter son oxydation au contact de l'air.

Propriétés. — L'aldéhyde benzoïque est un liquide incolore, réfractant fortement la lumière, d'une odeur agréable, mais émettant à chaud des vapeurs irritantes. Elle bout à 179°,4. Sa densité à 15° est 1,05. Elle se dissout dans 30 parties d''eau froide, et en toutes

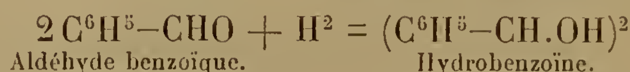
proportions dans l'alcool et l'éther. Lorsque l'on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge, elle se décompose en benzine et oxyde de carbone (Bareswill).



$$C^7H^6O = C^6H^6 + CO$$

Aldéhyde benzoïque. Benzine.

L'amalgame de sodium la convertit en alcool benzylique ; il se produit en même temps de l'hydrobenzoïne (Zinin) :

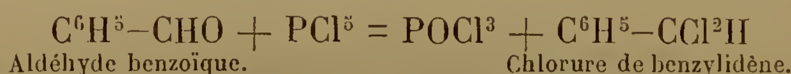


$$2\,C^6H^5{-}CHO + H^2 = (C^6H^5{-}CH.OH)^2$$

Aldéhyde benzoïque. Hydrobenzoïne.

les oxydants la transforment en acide benzoïque. Cette oxydation a même lieu à froid au contact de l'air. Lorsque l'on conserve l'aldéhyde benzoïque dans un flacon mal bouché, elle se remplit à la longue de cristaux d'acide benzoïque.

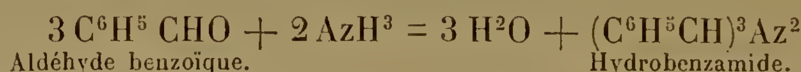
Le perchlorure de phosphore la convertit en chlorure de benzylidène.



$$C^6H^5{-}CHO + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^5{-}CCl^2H$$

Aldéhyde benzoïque. Chlorure de benzylidène.

L'ammoniaque la transforme en hydrobenzamide.

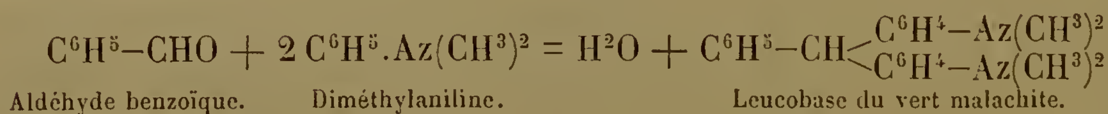


$$3\,C^6H^5\,CHO + 2\,AzH^3 = 3\,H^2O + (C^6H^5CH)^3Az^2$$

Aldéhyde benzoïque. Hydrobenzamide.

Le chlore, le brome, l'acide sulfurique fumant, l'acide nitrique concentré l'attaquent en donnant des produits de substitution.

Lorsque l'aldéhyde benzoïque est mise en présence d'un composé aromatique et d'un déshydratant tel que l'acide sulfurique ou le chlorure de zinc, il s'élimine de l'eau, et on obtient un dérivé du triphénylméthane (Baeyer). Cette réaction est mise à profit pour l'obtention de matières colorantes.

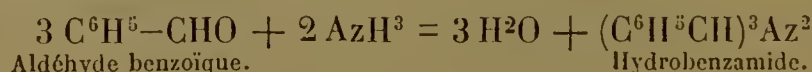


$$C^6H^5{-}CHO + 2\,C^6H^5.Az(CH^3)^2 = H^2O + C^6H^5{-}CH{<}\begin{matrix}C^6H^4{-}Az(CH^3)^2\\C^6H^4{-}Az(CH^3)^2\end{matrix}$$

Aldéhyde benzoïque. Diméthylaniline. Leucobase du vert malachite.

HYDROBENZAMIDE $C^{21}H^{18}Az^2$.

887. — L'ammoniaque aqueuse s'unit avec l'aldéhyde benzoïque ; il se dépose des cristaux volumineux d'*hydrobenzamide* formés d'après l'équation :



$$3\,C^6H^5{-}CHO + 2\,AzH^3 = 3\,H^2O + (C^6H^5CH)^3Az^2$$

Aldéhyde benzoïque. Hydrobenzamide.

L'hydrobenzamide cristallise en octaèdres incolores, inodores, fusibles à 110°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. L'ébul-

lition de leur solution aqueuse les convertit de nouveau en ammoniaque et aldéhyde benzoïque. C'est une substance neutre, ne formant pas de sels.

Lorsque l'on chauffe pendant plusieurs heures l'hydrobenzamide à 130°, elle subit une transposition moléculaire et se convertit en un isomère, l'*amarine* que l'on obtient plus aisément en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution alcoolique d'aldéhyde benzoïque. L'amarine cristallise dans l'alcool en prismes brillants, fusibles à 100°, formant des sels bien cristallisés.

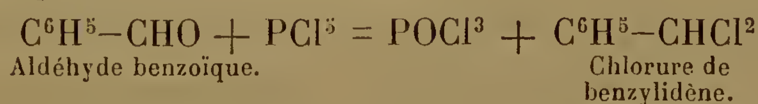
Par distillation sèche, l'hydrobenzamide et l'amarine se convertissent en une nouvelle base, la *lophine*, isomère avec elles, formant de longues aiguilles incolores, fusibles à 270°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid. Elle forme des sels peu solubles.

L'hydrobenzamide est un dérivé simple de l'aldéhyde benzoïque pouvant la régénérer par hydratation, tandis que l'amarine et la lophine sont les corps appartenant à des séries plus complexes, mais à constitution mal connue.

L'aldéhyde benzoïque s'unit également avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine.

CHLORURE DE BENZYLIDÈNE $C^6H^5{-}CHCl^2$.

888. — L'aldéhyde benzoïque est vivement attaqué par le perchlorure de phosphore ; il distille un liquide connu sous le nom de *chlorure* de *benzylidène* ou *chlorobenzol*, comparable au chlorure d'éthylidène (Cahours).

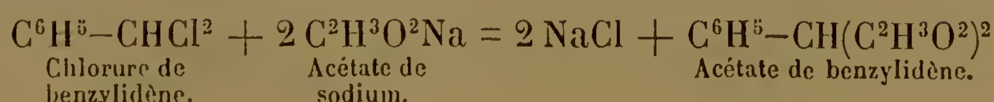


$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5{-}CHO} + PCl^5 = POCl^3 + \underset{\text{Chlorure de benzylidène.}}{C^6H^5{-}CHCl^2}$$

On obtient plus facilement ce même composé en faisant passer un courant de chlore dans la vapeur de toluène maintenu en ébullition, fractionnant et recueillant ce qui passe à 206°.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. L'eau le convertit à haute température en aldéhyde benzoïque.

Chauffé avec l'acétate de sodium, il se transforme en *acétate de benzylidène*.



$$\underset{\text{Chlorure de benzylidène.}}{C^6H^5{-}CHCl^2} + \underset{\text{Acétate de sodium.}}{2\,C^2H^3O^2Na} = 2\,NaCl + \underset{\text{Acétate de benzylidène.}}{C^6H^5{-}CH(C^2H^3O^2)^2}$$

On obtient le même composé par l'action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde benzoïque. Il cristallise en aiguilles fusibles à 36°,6, bouillant à 190°, en se dissociant en aldéhyde benzoïque et anhydride acétique.

Le méthylate de sodium convertit le chlorure de benzylidène en un éther diméthylique $C^6H^5\text{-}CH(OCH^3)^2$ liquide d'odeur agréable, bouillant à 208°.

Le *bromure de benzylidène* $C^6H^5\text{-}CHBr^2$ s'obtient comme le chlorure, et a des propriétés analogues. On ne peut le distiller que dans le vide; il bout à 130° sous une pression de 20^mm de mercure.

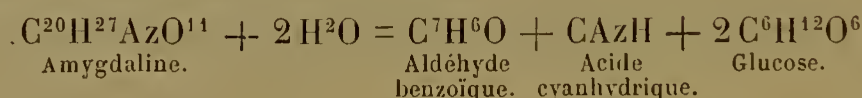
AMYGDALINE $C^{20}H^{27}AzO^{11}$.

889. — L'amygdaline est un glucoside correspondant à l'aldéhyde benzoïque. Elle a été retirée en 1830 par Robiquet et Boutron-Chalard des amandes amères qui en renferment près de 3 p. 100. Elle existe du reste dans un grand nombre de végétaux, mais en quantité beaucoup plus faible.

On la retire des amandes amères en les pressant entre des plaques de fer chaudes pour en exprimer l'huile, et épuisant le tourteau par l'alcool à 98° bouillant. Le liquide filtré est ramené par distillation à un petit volume, puis additionné d'éther. Il se forme un abondant précipité que l'on lave à l'éther pour lui enlever l'huile qu'il peut contenir, et que l'on fait cristalliser dans l'alcool (Liebig et Wöhler).

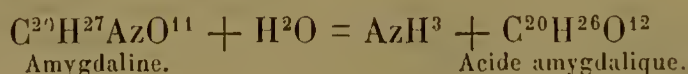
L'amygdaline forme des prismes volumineux transparents, contenant 3 molécules d'eau de cristallisation. Elle se décompose sans fondre.

Elle s'hydrate par ébullition avec les acides étendus ou sous l'influence d'un ferment soluble, l'*émulsine*, contenu dans les amandes douces et les amandes amères. Ce ferment est détruit à la température de 100° ou par l'action prolongée de l'alcool concentré. Les produits de son hydratation sont : l'aldéhyde benzoïque, le glucose et l'acide cyanhydrique.



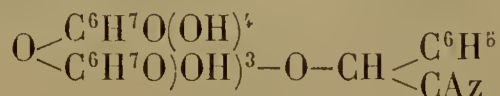
$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + 2H^2O = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + \underset{\text{Glucose.}}{2C^6H^{12}O^6}$$

L'hydratation par l'eau de baryte est différente; l'azote est éliminé à l'état d'ammoniaque, et il se forme de l'acide amygdalique.



$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Acide amygdalique.}}{C^{20}H^{26}O^{12}}$$

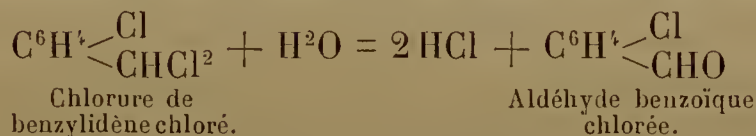
Cette réaction nous montre que l'amygdaline contient un groupe CAz, c'est-à-dire est un nitrile. L'anhydride acétique la convertit en *heptacétylamygdaline* $C^{20}H^{20}(C^2H^3O^2)^7AzO^{11}$, ce qui montre que l'amygdaline contient 7 oxhydriles. Se basant sur ces réactions Schiff a proposé pour l'amygdaline la formule de constitution suivante :



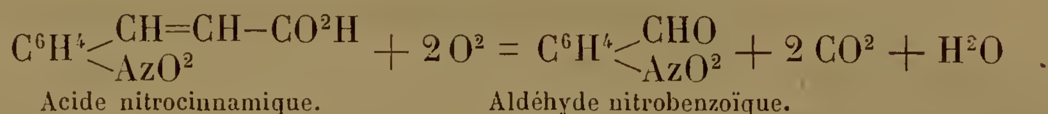
on comprendrait toutefois difficilement avec une telle constitution que le dédoublement de l'amygdaline n'ait pas lieu simplement en glucose et nitrile phénylglycolique, ce dernier composé ne se dédoublant pas en aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ALDÉHYDE BENZOIQUE.

890. — L'aldéhyde benzoïque peut donner directement des produits de substitution; dans ce cas, c'est le dérivé méta qui se forme de préférence; cependant comme les rendements sont très faibles, on prépare généralement ces composés, soit en décomposant par l'eau à 200° les chlorures de benzylidène substitués :



soit en oxydant les acides cinnamiques substitués.



Ces composés ont encore les propriétés générales de l'aldéhyde benzoïque, et peuvent donner lieu à des réactions analogues.

L'*aldéhyde benzoïque o. chlorée* $C^6H^4<^{CHO\ (1)}_{Cl\ (2)}$ s'obtient en chauffant avec l'eau à 170° le chlorure de benzylidène o. chloré. C'est un liquide incolore bouillant à 210°.

L'*aldéhyde benzoïque p. chlorée* cristallise en tables blanches, fusibles à 47°,5, bouillant à 210°, solubles dans l'alcool et l'éther. On a également obtenu un composé bichloré, en fines aiguilles fusibles à 68°, et un composé trichloré fusible à 111°.

L'*aldéhyde o. nitrobenzoïque* $C^6H^4(AzO^2)_{(2)}\,CHO_{(1)}$ s'obtient en traitant l'aldéhyde benzoïque par 20 fois son volume d'un mélange

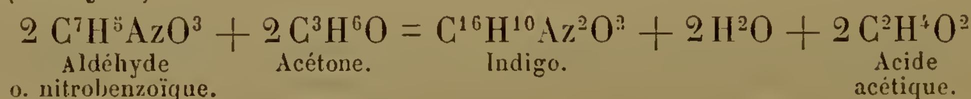
d'acide nitrique et de 2 volumes d'acide sulfurique. On précipite par l'eau, on lave le liquide qui se sépare, et on l'agite avec du bisulfite de sodium.

Le dérivé méta, qui forme le produit principal, s'y combine, tandis que le dérivé ortho reste libre et peut être enlevé par agitation avec l'éther. L'huile qui reste après distillation de celui-ci cristallise quand on la refroidit; les cristaux sont essorés et purifiés par cristallisation dans l'alcool.

On l'obtient plus facilement et plus pure en dissolvant l'éther orthonitrocinnamique dans l'acide azotique fumant, et ajoutant en refroidissant un excès d'azotite de sodium. On abandonne la masse plusieurs heures à elle-même, puis on précipite par l'eau. Le liquide qui se sépare est lavé à l'eau et distillé dans un courant de vapeur d'eau en ajoutant un peu de carbonate de soude. Il distille une huile qui se prend en une masse cristalline. C'est l'aldéhyde o. nitrobenzoïque pure. Le rendement est de 25 p. 100 du poids de l'éther nitrocinnamique employé (Friedlander et Henriques).

Cette aldéhyde fond à 46° et distille sans décomposition quand on la chauffe avec précaution. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, et s'unit avec le bisulfite de sodium, mais plus difficilement que le composé méta.

Chauffée avec de la soude et de l'acétone, elle fournit de l'indigo (Baeyer).



$$\underset{\text{Aldéhyde o. nitrobenzoïque.}}{2\,C^7H^5AzO^3} + \underset{\text{Acétone.}}{2\,C^3H^6O} = \underset{\text{Indigo.}}{C^{16}H^{10}Az^2O^2} + 2\,H^2O + \underset{\text{Acide acétique.}}{2\,C^2H^4O^2}$$

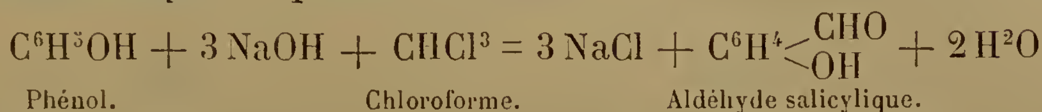
Cette réaction qui pourrait servir à la préparation de l'indigo n'a pu jusqu'à présent être appliquée industriellement à cause des mauvais rendements que donne la préparation de l'aldéhyde o. nitrobenzoïque.

L'*aldéhyde m. nitrobenzoïque* $C^6H^4\begin{matrix}<CHO & (1)\\ <AzO^2 & (3)\end{matrix}$ forme le produit principal de l'action de l'acide azotique sur l'aldéhyde benzoïque (Bertagnini). On l'isole de sa combinaison bisulfitique en décomposant celle-ci par le carbonate de sodium, et purifiant le précipité par cristallisations dans l'alcool. Elle forme des aiguilles incolores, fusibles à 58°, volatiles sans décomposition à température élevée, peu solubles dans l'eau froide. Elle se volatilise dans un courant de vapeur d'eau.

L'*aldéhyde p. nitrobenzoïque* se prépare comme le composé ortho, par oxydation de l'éther para nitrocinnamique. Elle cristallise en prismes fusibles à 106°.

ALDÉHYDE SALICYLIQUE $C^6H^4<^{CHO\,(1)}_{OH\,(2)}$.

891. — L'aldéhyde salicylique forme la majeure partie de l'essence de *Spirea ulmaria* (reine des prés). Elle prend naissance par oxydation de l'alcool salicylique ou de la salicine. Enfin on peut l'obtenir de synthèse par l'action du chloroforme sur une solution sodique de phénol.



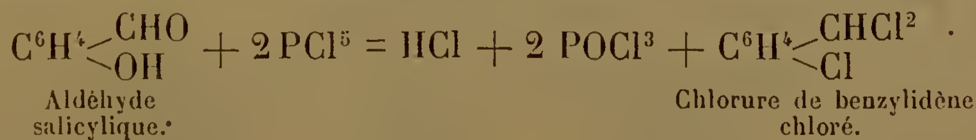
$$C^6H^5OH + 3\,NaOH + CHCl^3 = 3\,NaCl + C^6H^4<^{CHO}_{OH} + 2\,H^2O$$

Il se produit en même temps de l'aldéhyde paroxybenzoïque.

On chauffe à 50° 3 parties de chloroforme avec une solution aqueuse de 2 parties de phénol dans 4 parties de soude caustique. Quand le liquide est devenu rouge ou brun, on porte à l'ébullition pendant une heure ou deux, puis on acidifie et on distille dans un courant de vapeur d'eau. L'aldéhyde paroxybenzoïque reste dans la cornue et peut être extraite par l'éther, tandis que l'excès de phénol et l'aldéhyde salicylique distillent. Le liquide distillé est épuisé par l'éther, et celui-ci est agité avec un bisulfite alcalin qui s'empare de l'aldéhyde et laisse le phénol en solution dans l'éther. Le liquide bisulfitique est décanté, acidifié, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau.

L'aldéhyde salicylique forme une huile incolore, devenant rouge brun à l'air, se congelant à −20°, bouillant à 196°. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Sa densité à 15° est 1,17. Sa solution aqueuse se colore en violet par le chlorure ferrique comme celle de l'alcool salicylique. Elle s'unit avec le bisulfite de sodium en donnant un corps cristallisé en lamelles.

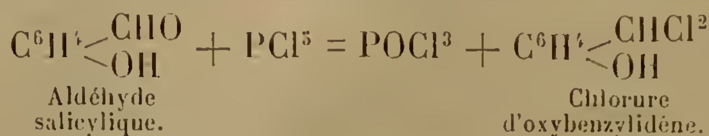
Grâce à sa fonction phénol, elle se dissout dans les alcalis en formant des sels cristallisés, peu stables. Le perchlorure de phosphore la convertit en chlorure de benzylidène o. chloré :



$$C^6H^4<^{CHO}_{OH} + 2\,PCl^5 = HCl + 2\,POCl^3 + C^6H^4<^{CHCl^2}_{Cl}$$

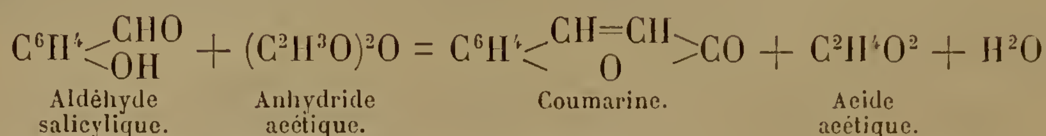
liquide bouillant à 227°. Ce composé ne se rencontre plus parmi les produits de l'action du chlore sur le toluène. Dans l'action

du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde salicylique, il se forme en même temps du chlorure d'oxybenzylidène :



qui cristallise en prismes fusibles à 82°.

Lorsque l'on chauffe un mélange d'aldéhyde salicylique, d'anhydride acétique et d'acétate de sodium, on obtient de la coumarine :



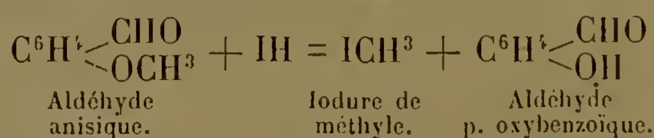
et cette préparation utilise de grandes quantités d'aldéhyde salicylique.

L'oxhydrile phénolique peut aussi être éthérifié ; ainsi, on obtient l'*aldéhyde méthylsalicylique* $C^6H^4<{CHO \atop OCH^3}$ par l'action de l'iodure de méthyle sur une solution alcaline d'aldéhyde salicylique ; c'est un liquide bouillant à 238°. On prépare de même l'*aldéhyde acétylsalicylique* $C^6H^4<{CHO \atop OC^2H^3O}$ en faisant réagir à froid l'anhydride acétique sur l'aldéhyde salicylique. Elle cristallise en fines aiguilles fusibles à 37°, bouillant à 253° en se décomposant.

L'*aldéhyde métoxybenzoïque* se forme quand on réduit l'acide métoxybenzoïque en solution faiblement acide au moyen de l'amalgame de sodium. Elle se produit aussi en petite quantité dans la nitration directe de l'aldéhyde benzoïque ; cette aldéhyde cristallise ; elle bout à 240° sans décomposition.

ALDÉHYDE PAROXYBENZOÏQUE $C^6H^4<{CHO\ (1) \atop OH\ (4)}$.

892. — Nous avons indiqué la préparation de cette aldéhyde à propos de l'aldéhyde salicylique. On la purifie par cristallisation dans l'eau. On peut encore la préparer en traitant l'aldéhyde anisique par un courant de gaz iodhydrique.



Elle cristallise en petits prismes incolores, fusibles à 115°, su-

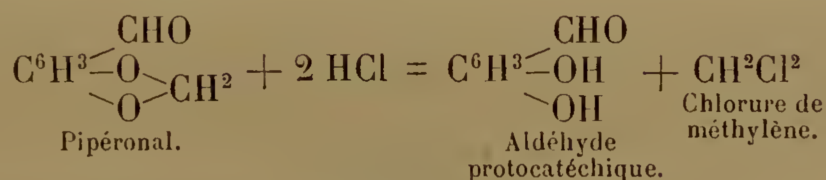
blimables sans altération, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther. La solution aqueuse se colore en violet par le chlorure ferrique.

L'*aldéhyde anisique* est son dérivé méthylé. Elle a été découverte par M. Cahours dans les produits d'oxydation de l'essence d'anis. On fait bouillir 1 p. d'essence d'anis, 3 p. de dichromate de potassium, 4 p. d'acide sulfurique et 12 p. d'eau, puis on distille avec la vapeur d'eau, et on purifie le liquide brut en le transformant en combinaison bisulfitique.

C'est un liquide jaunâtre, bouillant à 248° sans décomposition. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle ne se colore plus par le chlorure ferrique ; ce n'est en effet plus un phénol. Elle possède au contraire toutes les réactions des aldéhydes, se combine avec le bisulfite de sodium, fournit l'alcool anisique par hydrogénation et l'acide anisique par l'action des oxydants.

ALDÉHYDE PROTOCATÉCHIQUE $C^6H^3 \lt {CHO \, (1) \atop (OH)^2 \, (3,4)}$.

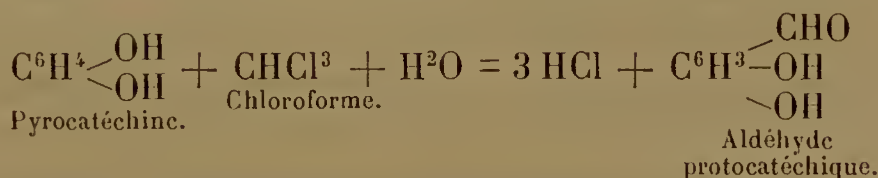
893. — L'aldéhyde protocatéchique se forme lorsque l'on chauffe à 200° la vanilline ou le pipéronal avec l'acide chlorhydrique étendu (Fittig et I. Remsen).



$$C^6H^3 {\lt CHO \atop {-O \atop \lt O} \gt CH^2} + 2\,HCl = C^6H^3 {\lt CHO \atop {-OH \atop \lt OH}} + CH^2Cl^2$$

Pipéronal. — Aldéhyde protocatéchique. — Chlorure de méthylène.

On en obtient également en chauffant une solution de pyrocatéchine dans la soude étendue avec du chloroforme (Tiemann).



$$C^6H^4 \lt {OH \atop OH} + CHCl^3 + H^2O = 3\,HCl + C^6H^3 {\lt CHO \atop {-OH \atop \lt OH}}$$

Pyrocatéchine. — Chloroforme. — Aldéhyde protocatéchique.

Elle cristallise en prismes aplatis, brillants, fusibles à 150°, facilement solubles dans l'eau ; cette solution se colore en vert foncé par le chlorure ferrique, et réduit le nitrate d'argent.

VANILLINE.

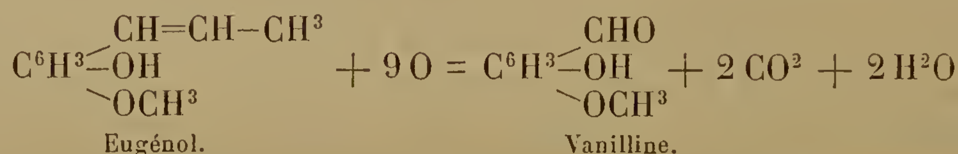
894. — La vanilline est l'éther méthylique de l'aldéhyde protocatéchique.

Elle existe dans la vanille, et en a été extraite par Vée. Elle a

surtout été étudiée par Tiemann qui en réalisa la synthèse de plusieurs façons différentes et en décrivit les principales propriétés.

On peut l'extraire de la vanille qui en renferme de 1 à 3 p. 100 en épuisant à plusieurs reprises la vanille par de grandes quantités d'éther, jusqu'à ce qu'elle ait perdu son odeur, distillant la majeure partie de l'éther et épuisant le résidu par une solution étendue de bisulfite de sodium. La solution bisulfitique, lavée à l'éther, est décomposée par l'acide sulfurique, et épuisée par l'éther. La vanilline cristallise par évaporation de celui-ci.

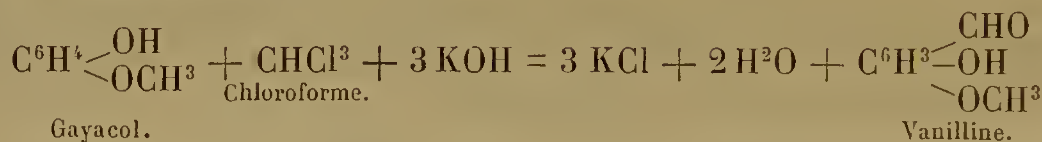
On peut également l'obtenir par oxydation d'un glucoside, la coniférine, ou de son produit de dédoublement, l'alcool coniférylique. Elle se produit par oxydation de l'eugénol et de ses éthers.



$$C^6H^3 \begin{cases} CH{=}CH{-}CH^3 \\ OH \\ OCH^3 \end{cases} + 9\,O = C^6H^3 \begin{cases} CHO \\ OH \\ OCH^3 \end{cases} + 2\,CO^2 + 2\,H^2O$$

Eugénol. Vanilline.

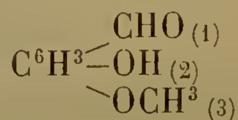
Enfin elle se forme lorsque l'on traite une solution potassique de gayacol par le chloroforme.



$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OCH^3 \end{cases} + CHCl^3 + 3\,KOH = 3\,KCl + 2\,H^2O + C^6H^3 \begin{cases} CHO \\ OH \\ OCH^3 \end{cases}$$

Gayacol. Chloroforme. Vanilline.

Il se produit en même temps un isomère, la *m. méthoxyaldéhyde salicylique*.



$$C^6H^3 \begin{cases} CHO\ (1) \\ OH\ (2) \\ OCH^3\ (3) \end{cases}$$

On les sépare par distillation avec la vapeur d'eau sous une pression de deux atmosphères. L'isomère distille sous forme d'un liquide huileux, tandis que la vanilline n'est pas volatile dans ces conditions.

Elle cristallise en prismes fusibles à 80°, sublimables à une douce chaleur. Elle bout à 280° en se résinifiant partiellement. Elle est peu soluble dans l'eau froide (1 p. 100), très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique concentré la colore en jaune; l'addition d'une trace d'acide azotique donne une belle coloration pourpre. Le perchlorure de fer colore ses solutions en bleu.

La vanilline est un phénol; elle peut former des dérivés métalliques et des éthers. Le *sel de sodium* $C^8H^7O^3Na$ cristallise quand

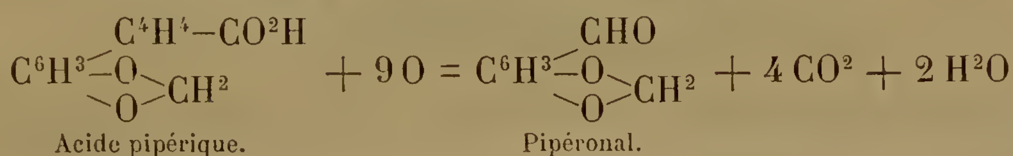
Oxidation of Isoeugenol

on ajoute de la soude à une solution alcoolique de vanilline; il est stable. Sa solution précipite les sels d'argent, de plomb, de zinc, de baryum, en donnant les sels correspondants, qui sont peu solubles dans l'eau froide, mais se déposent cristallisés par refroidissement de leur solution dans l'eau bouillante.

L'iodure de méthyle décompose ces sels en donnant la *méthylvanilline*, cristallisée en aiguilles fusibles à 150°, bouillant sans décomposition à 285°. On obtient l'*acétylvanilline* par l'action de l'anhydride acétique sur la vanilline. Elle forme des aiguilles fusibles à 77°.

PIPÉRONAL.

895. — L'oxydation ménagée de l'acide pipérique fournit l'aldéhyde méthylène protocatéchique ou pipéronal.



Acide pipérique. Pipéronal.

Elle cristallise en longs prismes incolores, d'une odeur très agréable, fusibles à 37°, bouillant à 263°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et l'alcool. Elle s'unit avec le bisulfite de sodium en formant une combinaison cristallisée.

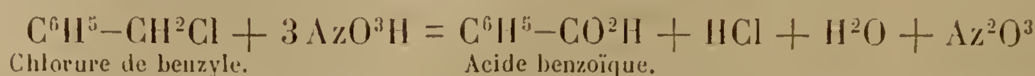
ACIDE BENZOÏQUE.

896. — L'acide benzoïque existe tout formé ou à l'état d'éthers dans un grand nombre de végétaux tels que le benjoin, le baume de tolu, le gayac, etc. On le rencontre également dans le castoréum, dans l'urine fermentée des herbivores, enfin on peut le préparer par synthèse de bien des façons différentes.

On le retire du benjoin, soit en sublimant celui-ci, soit mieux en le faisant bouillir quelques heures avec un lait de chaux, filtrant et précipitant la liqueur par l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque se dépose par refroidissement.

On l'a préparé pendant longtemps au moyen des urines des herbivores. Les étables étaient disposées de façon à recevoir les urines, et celles-ci étaient abandonnées à la putréfaction, puis bouillies avec un lait de chaux, filtrées et précipitées par l'acide chlorhydrique. On purifiait l'acide en le transformant une seconde fois en sel de calcium, faisant cristalliser celui-ci et le décomposant par l'acide chlorhydrique.

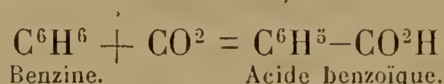
On prépare aujourd'hui la presque totalité de l'acide benzoïque en oxydant le toluène, ou mieux le chlorure de benzyle par l'acide azotique étendu (C. Lauth et E. Grimaux) :



$$\underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{C^6H^5-CH^2Cl} + 3\,AzO^3H = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + HCl + H^2O + Az^2O^3$$

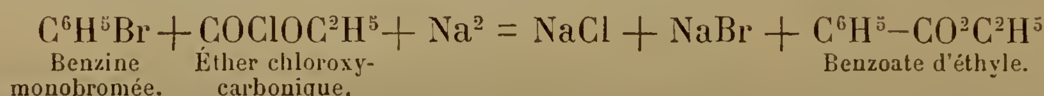
ou en décomposant par les alcalis le phényl chloroforme $C^6H^5-CCl^3$, provenant de l'action du chlore sur la vapeur de toluène.

On peut en réaliser la synthèse : par l'action du gaz carbonique sur la benzine en présence de sodium (Kékulé) ou de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) :



$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + CO^2 = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H}$$

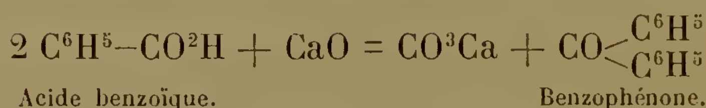
par l'action du sodium sur un mélange d'éther chloroxycarbonique et de benzine monobromée (Wurtz).



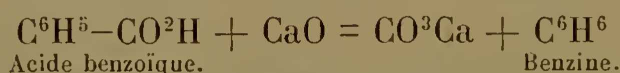
$$\underset{\text{Benzine monobromée.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Éther chloroxy-carbonique.}}{COClOC^2H^5} + Na^2 = NaCl + NaBr + \underset{\text{Benzoate d'éthyle.}}{C^6H^5-CO^2C^2H^5}$$

Propriétés. — L'acide benzoïque cristallise en lames nacrées incolores, sans odeur quand il est parfaitement pur. Celui qui provient du benjoin possède une odeur agréable que l'on peut communiquer à l'acide benzoïque artificiel en le sublimant avec une petite quantité de benjoin. Il fond à 121°, se sublime à 145° et bout à 249°. Il se dissout dans 12 parties d'eau bouillante et dans 600 parties d'eau à 4°. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Chauffé avec un excès de chaux, il se dédouble en acide carbonique, benzophénone et benzine (Mitscherlisch).



$$2\,\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + CaO = CO^3Ca + \underset{\text{Benzophénone.}}{CO{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}}$$



$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + CaO = CO^3Ca + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

L'acide benzoïque forme des sels généralement solubles dans l'eau. Leurs solutions sont précipitées en rouge par le chlorure ferrique ; le précipité est soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *benzoate de calcium* $(C^7H^5O^2)^2Ca,2H^2O$ forme des aiguilles efflorescentes, solubles dans 20 parties d'eau froide. Le *sel de potassium* $C^7H^5O^2K,H^2O$ forme des lames brillantes, solubles dans l'eau et l'alcool. Le *sel d'argent* $C^7H^5O^2Ag$ est anhydre. Il se précipite quand on décompose le benzoate de potassium par le ni-

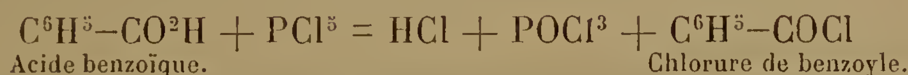
trate d'argent. Il cristallise en grandes lames brillantes par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante.

On prépare les éthers benzoïques en saturant avec du gaz chlorhydrique une solution d'acide benzoïque dans l'alcool à éthérifier, puis distillant après quelques heures de contact; ou bien en distillant un mélange d'acide sulfurique, d'alcool et d'un benzoate.

Le *benzoate de méthyle* $C^7H^5O^2CH^3$ est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 198°; il est insoluble dans l'eau. Sa densité à 17° est 1.1. Le *benzoate d'éthyle* $C^7H^5O^2,C^2H^5$ bout à 209°. Le *benzoate d'amyle* préparé avec l'alcool amylique ordinaire bout à 261°. Ces trois liquides, faciles à obtenir, sont fréquemment employés pour chauffer des étuves à une température constante.

CHLORURE DE BENZOYLE C^6H^5—COCl.

897. — Le perchlorure de phosphore réagit énergiquement sur l'acide benzoïque, lorsque l'on chauffe les deux corps dans un ballon.



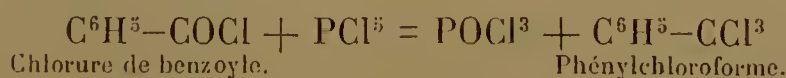
$$C^6H^5-CO^2H + PCl^5 = HCl + POCl^3 + C^6H^5-COCl$$

Acide benzoïque. Chlorure de benzoyle.

En fractionnant le produit de la réaction, on recueille d'abord l'oxychlorure de phosphore, puis entre 195 et 200° le chlorure de benzoyle. Pour le purifier, on l'agite quelques instants avec de l'eau froide, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le rectifie.

C'est un liquide incolore, très réfringent, d'une densité de 1,196, se prenant en une masse cristalline à —1°, bouillant à 196°. Il est insoluble dans l'eau qui l'attaque lentement et n'est pas décomposé par distillation sur la chaux ou la baryte. L'ammoniaque aqueuse le convertit en benzamide.

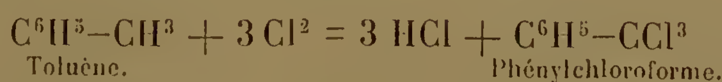
Chauffé avec un excès de perchlorure de phosphore, il est converti en *phénylchloroforme*.



$$C^6H^5-COCl + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^5-CCl^3$$

Chlorure de benzoyle. Phénylchloroforme.

Ce même composé s'obtient plus facilement en dirigeant un courant de chlore dans la vapeur de toluène :

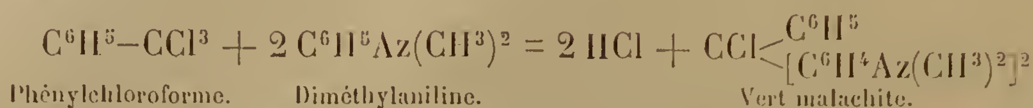


$$C^6H^5-CH^3 + 3\,Cl^2 = 3\,HCl + C^6H^5-CCl^3$$

Toluène. Phénylchloroforme.

et rectifiant le produit de la réaction pour séparer le chlorure de benzyle et le chlorure de benzylidène formés. C'est un liquide

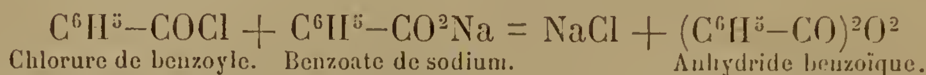
incolore, bouillant à 213°, insoluble dans l'eau. Il s'unit avec les amines aromatiques en donnant des produits dérivés du triphénylméthane.



$$C^6H^5{-}CCl^3 + 2\,C^6H^5Az(CH^3)^2 = 2\,HCl + CCl{<}{}^{C^6H^5}_{[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2}$$

Phénylchloroforme. Diméthylaniline. Vert malachite.

Le chlorure de benzoyle réagit sur le benzoate de sodium en donnant l'*anhydride benzoïque* (Gehrardt).

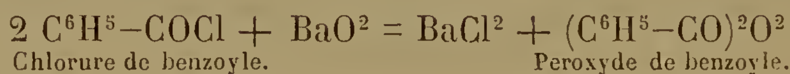


$$C^6H^5{-}COCl + C^6H^5{-}CO^2Na = NaCl + (C^6H^5{-}CO)^2O^2$$

Chlorure de benzoyle. Benzoate de sodium. Anhydride benzoïque.

Le produit de la réaction est lavé à l'eau froide et au carbonate de sodium, puis dissous à chaud dans une petite quantité d'alcool; l'anhydride benzoïque cristallise par le refroidissement. Il forme des prismes obliques, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 42°, distillant sans décomposition vers 310°. L'eau bouillante l'hydrate lentement et le convertit en acide benzoïque. L'alcool l'attaque également à la longue, et le convertit en éther benzoïque.

On connaît de même un *peroxyde de benzoyle* qui prend naissance dans l'action du chlorure de benzoyle sur le bioxyde de baryum (Brodie).



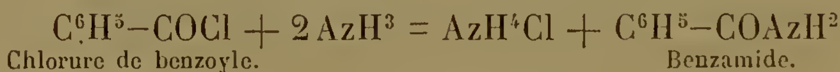
$$2\,C^6H^5{-}COCl + BaO^2 = BaCl^2 + (C^6H^5{-}CO)^2O^2$$

Chlorure de benzoyle. Peroxyde de benzoyle.

Ce composé, qui est l'analogue de l'eau oxygénée H^2O^2, forme des cristaux volumineux, solubles dans l'éther, se décomposant avec une légère explosion quand on les chauffe au-dessus de 100°.

BENZAMIDE $C^6H^5{-}COAzH^2$

898. — L'ammoniaque aqueuse décompose le chlorure de benzoyle, en produisant de la benzamide (Liebig et Wölher):

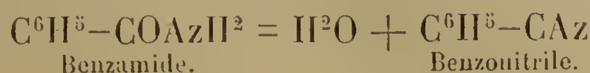


$$C^6H^5{-}COCl + 2\,AzH^3 = AzH^4Cl + C^6H^5{-}COAzH^2$$

Chlorure de benzoyle. Benzamide.

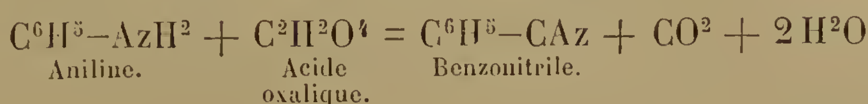
Ce même composé prend naissance lorsque l'on chauffe à 100° l'éther benzoïque avec une solution alcoolique d'ammoniaque. La benzamide cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 115°, sublimables sans décomposition; elle est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Elle n'est pas attaquée à froid par la potasse qui la convertit à

l'ébullition en benzoate de potassium et ammoniaque. Chauffée avec un corps avide d'eau, elle donne du *benzonitrile*.



$$C^6H^5{-}COAzH^2 = H^2O + C^6H^5{-}CAz$$
Benzamide. Benzonitrile.

Ce corps prend encore naissance par distillation sèche du benzoate d'ammonium (Fehling) ou bien en chauffant un mélange d'acide oxalique sec et d'aniline (Hofmann).



$$C^6H^5{-}AzH^2 + C^2H^2O^4 = C^6H^5{-}CAz + CO^2 + 2\,H^2O$$
Aniline. Acide oxalique. Benzonitrile.

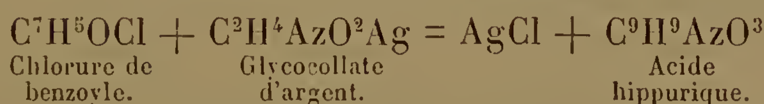
C'est un liquide incolore, réfringent, ayant une densité voisine de celle de l'eau. Il bout sans altération à 191°.

ACIDE HIPPURIQUE $C^9H^9AzO^3$

899. — L'acide hippurique est une combinaison d'acide benzoïque et de glycocolle, que l'on rencontre constamment dans l'urine, principalement dans celle des animaux soumis à un régime végétal. Il a été isolé à la fin du siècle dernier par Rouelle, mais a été principalement étudié par Liebig.

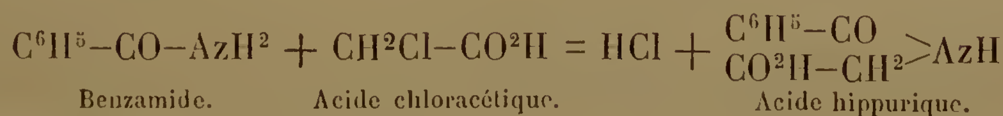
On le prépare en évaporant l'urine fraîche de vache ou de cheval, et la réduisant au sixième de son volume, puis précipitant par l'acide chlorhydrique. Il se sépare un magma cristallin que l'on lave à l'eau froide, l'on essore, puis que l'on dissout dans une grande quantité d'eau de chlore. L'acide hippurique cristallise par le refroidissement.

Dessaignes a réalisé la synthèse de l'acide hippurique en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le glycocollate d'argent.



$$C^7H^5OCl + C^2H^4AzO^2Ag = AgCl + C^9H^9AzO^3$$
Chlorure de benzoyle. Glycocollate d'argent. Acide hippurique.

Jazukowisch l'a préparé en chauffant à 160° l'acide chloracétique avec la benzamide.



$$C^6H^5{-}CO{-}AzH^2 + CH^2Cl{-}CO^2H = HCl + \begin{matrix} C^6H^5{-}CO \\ CO^2H{-}CH^2 \end{matrix}{>}AzH$$
Benzamide. Acide chloracétique. Acide hippurique.

Cette réaction indique la constitution de l'acide hippurique.

Il cristallise en gros prismes orthorhombiques, fusibles à 130°, distillant à 240°, mais en se décomposant partiellement ; il se dégage de l'acide benzoïque, du benzonitrile et de l'acide cyanhydrique. Il se dissout dans 600 parties d'eau à 0°, est très soluble dans l'eau

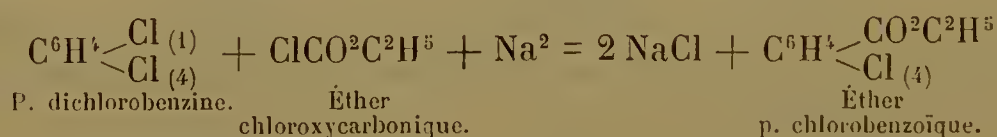
bouillante et l'alcool ; il est insoluble dans l'éther, ce qui permet de le séparer de l'acide benzoïque.

L'ébullition avec les alcalis ou les acides dilués le dédouble en acide benzoïque et glycocolle. Il existe dans l'urine un ferment qui lui fait subir la même transformation (Boussingault).

L'acide hippurique est monobasique et donne des sels généralement solubles et bien cristallisés. Ils précipitent par le chlorure ferrique en donnant l'hippurate de fer, jaune brun et insoluble dans l'eau. Le *sel de potassium* $C^9H^8AzO^3K,H^2O$ forme des prismes clinorhombiques solubles dans l'eau et l'alcool. Le *sel de calcium* $(C^9H^8AzO^3)^2Ca,3H^2O$ forme des lames orthorhombiques, solubles dans 18 parties d'eau froide. L'*hippurate d'éthyle* $C^9H^8AzO^3C^2H^5$ cristallise en aiguilles blanches soyeuses, fusibles à 44°, non volatiles sans décomposition.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE.

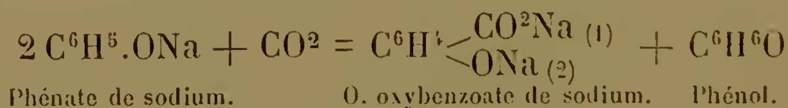
900. — L'acide benzoïque se prête très bien aux substitutions directes, la grande stabilité du groupe CO^2H ne lui permettant pas d'être attaqué par les réactifs. On obtient par substitution directe un grand nombre d'isomères ; cependant, pour les dérivés monosubstitués, c'est le composé méta qui se forme le plus facilement. On obtient généralement les composés ortho et surtout para, par oxydation au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, des composés correspondants du toluène (ceux-ci prennent naissance par substitution directe dans le toluène). Ces composés peuvent également être obtenus par synthèse. Ainsi l'acide p. chlorobenzoïque s'obtient en traitant la p. dichlorobenzine par l'éther chloroxycarbonique et le sodium.



$$C^6H^4{<}^{Cl\,(1)}_{Cl\,(4)} + ClCO^2C^2H^5 + Na^2 = 2\,NaCl + C^6H^4{<}^{CO^2C^2H^5}_{Cl\,(4)}$$

P. dichlorobenzine. — Éther chloroxycarbonique. — Éther p. chlorobenzoïque.

De même l'acide o. oxybenzoïque s'obtient par union directe du phénate de sodium avec le gaz carbonique.

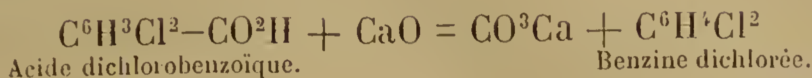


$$2\,C^6H^5.ONa + CO^2 = C^6H^4{<}^{CO^2Na\,(1)}_{ONa\,(2)} + C^6H^6O$$

Phénate de sodium. — O. oxybenzoate de sodium. — Phénol.

Les acides benzoïques substitués sont des corps solides, généralement stables, formant des sels bien cristallisés. Lorsqu'on les

chauffe, ils se dédoublent et donnent les benzines substituées correspondantes.

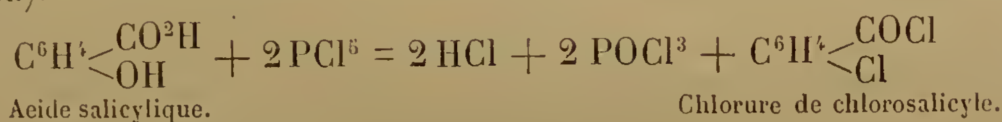


$$C^6H^3Cl^2{-}CO^2H + CaO = CO^3Ca + C^6H^4Cl^2$$

Acide dichlorobenzoïque. Benzine dichlorée.

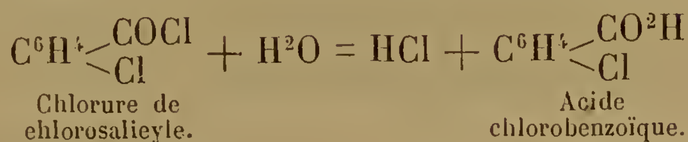
ACIDES CHLOROBENZOÏQUES.

901. — L'*acide o. chorobenzoïque* s'obtient en traitant l'acide salicylique par le perchlorure de phosphore, et décomposant par l'eau le chlorure formé; seul le groupe COCl est attaqué; le chlore substitué dans le noyau n'est pas éliminé dans ces conditions (Chiozza).



$$C^6H^4{<}{}^{CO^2H}_{OH} + 2\,PCl^5 = 2\,HCl + 2\,POCl^3 + C^6H^4{<}{}^{COCl}_{Cl}$$

Acide salicylique. Chlorure de chlorosalicyle.



$$C^6H^4{<}{}^{COCl}_{Cl} + H^2O = HCl + C^6H^4{<}{}^{CO^2H}_{Cl}$$

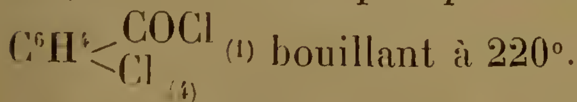
Chlorure de chlorosalicyle. Acide chlorobenzoïque.

Il forme de belles aiguilles brillantes, fusibles à 137°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante sous laquelle il fond. Sa solution aqueuse se colore en jaune par le chlorure ferrique. L'amalgame de sodium le transforme en acide benzoïque. Son *chlorure* $C^6H^4{<}{}^{COCl}_{Cl}$ est liquide ; il bout à 240°.

L'*acide m. chlorobenzoïque* s'obtient en faisant agir sur l'acide benzoïque le chlore ou les mélanges chlorurants. On l'obtient plus facilement en faisant bouillir l'acide cinnamique avec du chlorure de chaux qui agit alors à la fois comme oxydant et comme chlorurant.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 152°, sublimables sans décomposition ; il est très peu soluble dans l'eau. Le *sel de calcium* $(C^7H^4ClO^2)^2Ca,3H^2O$ cristallise en aiguilles solubles dans l'eau.

L'*acide p. chlorobenzoïque* (*chlorodracylique*) prend naissance dans l'oxydation du p. chlorotoluène au moyen du permanganate de potassium. Il cristallise en prismes fusibles à 234°, sublimables. Le perchlorure de phosphore le convertit en un chlorure liquide



$C^6H^4{<}{}^{COCl\ (1)}_{Cl\ (4)}$ bouillant à 220°.

On connaît trois des six acides dichlorobenzoïques que la théorie prévoit. Ce sont : Un *acide* $C^6H^3Cl^2_{(3,\,4)}\ CO^2H_{(1)}$ obtenu en oxydant le chlorotoluène correspondant, ou en chlorant l'acide

méta ou l'acide parachlorobenzoïque. Il forme des aiguilles incolores, fusibles à 201°, peu solubles dans l'eau. Son *chlorure* bout à 242°. Son *amide* $C^6H^3Cl^2$—$COAzH^2$ cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 133°, volatiles avec la vapeur d'eau.

L'*acide dichlorobenzoïque* $C^6H^3Cl^2{}_{(2,5)}CO^2H$ s'obtient en chlorurant l'acide ortho et l'acide métachlorobenzoïques. Il forme de fines aiguilles solubles à chaud, fusibles à 150°, bouillant à 301°. Son sel de baryum est beaucoup plus soluble que celui de l'acide précédent. Son amide fond à 155°. Enfin on connaît un acide dichlorobenzoïque isomère de ces deux-ci, obtenu par l'action de l'eau à 200° sur un toluène pentachloré. Il cristallise en aiguilles fusibles à 128°. On a préparé également deux *acides trichlorobenzoïques* $C^6H^2Cl^3CO^2H$ fusibles l'un à 163°, l'autre à 203° et un *acide tétrachlorobenzoïque* $C^6HCl^4CO^2H$, fusible à 181°. La constitution de ces quatre acides est inconnue.

Les acides bromobenzoïques et iodobenzoïques sont analogues aux acides chlorés ; nous ne les décrirons pas.

ACIDES NITROBENZOÏQUES

902. — Les trois acides mononitrobenzoïques se forment simultanément par l'action de l'acide azotique fumant sur l'acide benzoïque. On peut les séparer de la façon suivante : On introduit 1 p. d'acide benzoïque dans un mélange de 2 p. d'azotate de potassium et de 3 p. d'acide sulfurique à 66° ; après quelques heures de contact, on précipite par l'eau, et on lave avec l'eau le mélange des trois acides, puis on enlève l'acide benzoïque inattaqué par distillation dans un courant de vapeur d'eau. On transforme le résidu en sels de baryum que l'on fait cristalliser dans l'eau. Il se dépose d'abord des aiguilles du sel méta, puis les eaux mères laissent déposer des mamelons formés des sels ortho et para. Par cristallisations fractionnées, on arrive à les séparer. Enfin on décompose les sels purs par l'acide sulfurique étendu et on fait cristalliser les acides libres.

L'*acide o. nitrobenzoïque* s'obtient plus aisément par oxydation *de l'o. nitro-toluène* ou de l'acide o. nitrocinnamique. Il cristallise en prismes incolores, fusibles à 147°, lentement volatil avec la vapeur d'eau. Son *sel de baryum* $[C^6H^4(AzO^2)CO^2]^2Ba,3H^2O$ cristallise en tables anorthiques. Son *amide* fond à 167°.

L'*acide m. nitrobenzoïque* est le produit principal de la nitra-

tion de l'acide benzoïque. Il cristallise en tables clinorhombiques, fusibles à 141°, se liquéfiant dans l'eau bouillante. Le *sel de baryum* $[C^6H^4(AzO^2)CO^2]Ba,4H^2O$ forme des cristaux brillants, solubles dans 250 parties d'eau froide. Son *éther* fond à 42° et bout à 298°.

L'*acide p. nitrobenzoïque* (*acide nitrodracylique*) se prépare en oxydant le p. nitro-toluène par le permanganate de potassium. Il cristallise en aiguilles fusibles à 238°, très peu solubles dans l'eau. Son *sel de baryum* $[C^6H^4(AzO^2)CO^2]^2Ba,5H^2O$ forme des lamelles clinorhombiques, peu solubles dans l'eau froide. Son *amide* fond à 197°.

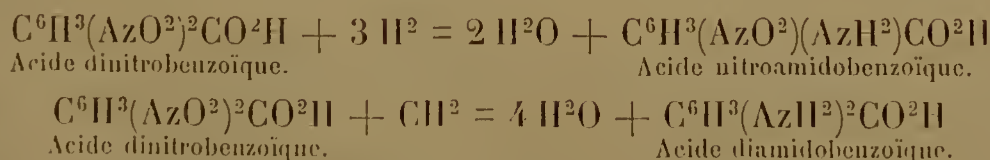
Lorsque l'on chauffe l'acide benzoïque avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique, on obtient un acide *dimétanitrobenzoïque* $C^6H^3(AzO^2)^2{}_{(3,5)}\ CO^2H_{(1)}$ qui cristallise en tables quadratiques fusibles à 204°. Son éther fond à 91°.

L'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur l'acide o. nitrobenzoïque fournit les trois acides suivants : *acide* (1,2,5)(**1**) en prismes fusibles à 177°. Son sel de baryum forme des prismes hexagonaux contenant $4H^2O$. L'*acide* (1,2,4) cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 179°. Son sel de baryum est en tables rhombiques renfermant $8H^2O$. L'*acide* (1,2,6), en aiguilles enchevêtrées, fusibles à 202°. Son sel de baryum forme des aiguilles blanches contenant $2H^2O$.

Enfin l'*acide* (1,3,4) s'obtient en même temps que l'acide (1,2,4) par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur l'acide p. nitrobenzoïque. Il fond à 161°. Son sel de baryum cristallise difficilement ; il renferme $4H^2O$. On connait en outre un *acide trinitrobenzoïque* $C^6H^2(AzO^2)^3CO^2H$ qui prend naissance par oxydation du trinitrotoluène fusible à 82°. Il cristallise en aiguilles fusibles à 190°.

ACIDES DIAMIDOBENZOÏQUES

903. — Les acides amidobenzoïques s'obtiennent par réduction des acides nitrés correspondants. Dans ces conditions, les acides dinitrés fournissent d'abord un acide nitro-amidé, puis un acide diamidobenzoïque.

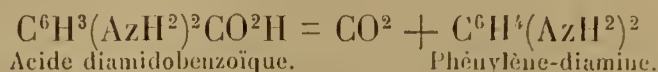


$$\underset{\text{Acide dinitrobenzoïque.}}{C^6H^3(AzO^2)^2CO^2H} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + \underset{\text{Acide nitroamidobenzoïque.}}{C^6H^3(AzO^2)(AzH^2)CO^2H}$$

$$\underset{\text{Acide dinitrobenzoïque.}}{C^6H^3(AzO^2)^2CO^2H} + 6H^2 = 4\,H^2O + \underset{\text{Acide diamidobenzoïque.}}{C^6H^3(AzH^2)^2CO^2H}$$

(1) La position (1) représente celle du groupe CO^2H.

Ces acides possèdent à la fois les réactions de l'acide benzoïque et celles de l'aniline. Ainsi, ils peuvent former des sels à la fois avec les bases et les acides. Ils perdent facilement de l'acide carbonique en donnant de l'aniline ou les phénylènes-diamines correspondantes :



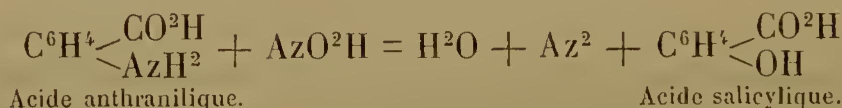
$$C^6H^3(AzH^2)^2CO^2H = CO^2 + C^6H^4(AzH^2)^2$$

Acide diamidobenzoïque. Phénylène-diamine.

D'autre part, l'acide azoteux les convertit en dérivés diazoïques, au moyen desquels on peut remplacer un groupe AzH^2 par l'hydrogène, le chlore, l'oxhydrile. Ces deux réactions permettent d'établir leur constitution et par suite celle des acides nitrobenzoïques correspondants.

L'*acide o. amidobenzoïque* ou *anthranilique* $C^6H^4 <^{CO^2H\ (1)}_{AzH^2\ (2)}$ a été découvert par Fritsche en faisant bouillir l'indigo avec la potasse caustique en ajoutant peu à peu du bioxyde de manganèse. Lorsque la masse est devenue jaune clair, on la dissout dans l'eau, on neutralise par l'acide sulfurique, on filtre, on évapore à sec, et on reprend par l'alcool. Enfin on évapore l'alcool, on dissout le résidu dans un peu d'eau, et on précipite par l'acide acétique. Il cristallise en prismes incolores, fusibles à 144°, facilement solubles dans l'eau chaude et l'alcool.

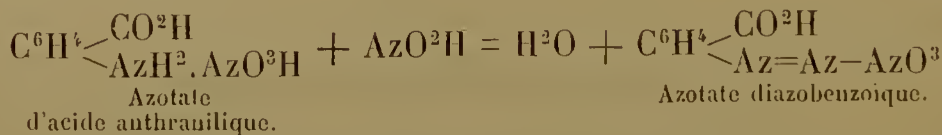
L'acide azoteux le convertit à chaud en acide salicylique (Griess).



$$C^6H^4 <^{CO^2H}_{AzH^2} + AzO^2H = H^2O + Az^2 + C^6H^4 <^{CO^2H}_{OH}$$

Acide anthranilique. Acide salicylique.

A froid, l'acide azoteux convertit sa solution dans l'acide azotique en *azotate o. diazobenzoïque*.



$$C^6H^4 <^{CO^2H}_{AzH^2.AzO^3H} + AzO^2H = H^2O + C^6H^4 <^{CO^2H}_{Az=Az-AzO^3}$$

Azotate d'acide anthranilique. Azotate diazobenzoïque.

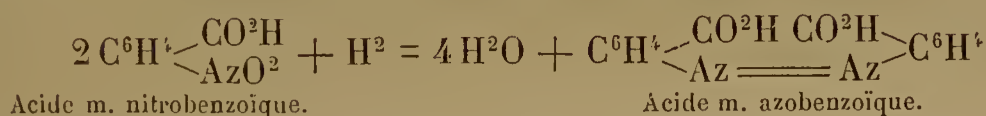
Il cristallise en prismes orthorhombiques solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. L'acide sulfureux le convertit en acide o. benzoïque sulfoné.

L'*acide o. azobenzoïque* $\left(C^6H^4 <^{CO^2H}_{Az=}\right)^2$ se prépare en réduisant par l'amalgame de sodium une solution sodique d'acide o. nitrobenzoïque. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 237°. Il se produit en même temps de l'acide o. hydrazobenzoïque.

L'*acide m. amidobenzoïque* s'obtient en faisant bouillir avec du sulfhydrate d'ammoniaque une solution aqueuse de m. nitrobenzoate d'ammonium. La solution filtrée, évaporée et additionnée d'acide chlorhydrique, laisse déposer par refroidissement le chlorhydrate de l'acide. L'acide libre cristallise en fines aiguilles mamelonnées, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, fusibles à 173°.

Le *sulfate m. diazobenzoïque* se forme en dirigeant un courant de gaz nitreux dans une solution sulfurique d'acide m. amidobenzoïque. Il cristallise en lamelles étroites très solubles dans l'eau. L'ébullition de leur solution les convertit en acide m. oxybenzoïque.

La réduction du m. nitrobenzoate de sodium par l'amalgame de sodium fournit l'*acide m. azobenzoïque.*

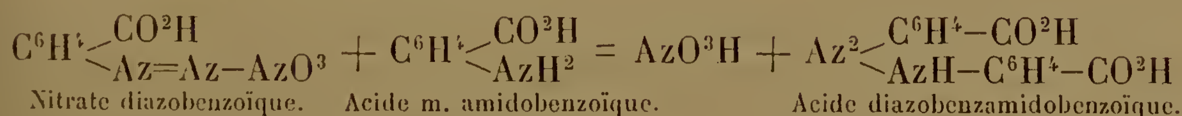


$$2\,C^6H^4<^{CO^2H}_{AzO^2} + H^2 = 4\,H^2O + C^6H^4<^{CO^2H}_{Az} = {}^{CO^2H}_{Az}>C^6H^4$$

Acide m. nitrobenzoïque. Acide m. azobenzoïque.

Il est amorphe, jaune clair, non fusible sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissout facilement dans les alcalis avec lesquels il donne des sels bien cristallisés. L'action des réducteurs tels que le sulfate ferreux le convertit en acide *m.hydrazobenzoïque* [$C^6H^4(CO^2H)AzH^2$], qui se précipite en flocons amorphes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, même bouillant. Il donne des sels solubles, qui s'altèrent au contact de l'air en régénérant les azobenzoates.

Lorsque l'on mélange des solutions aqueuses d'azotate m. diazobenzoïque et d'acide m. amidobenzoïque, il se sépare une substance très peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui est l'*acide diazobenzamidobenzoïque :*



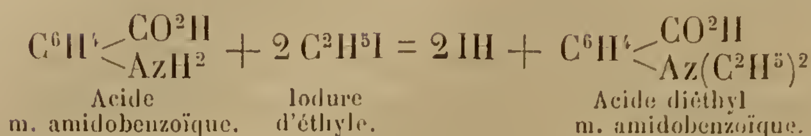
$$C^6H^4<^{CO^2H}_{Az=Az-AzO^3} + C^6H^4<^{CO^2H}_{AzH^2} = AzO^3H + Az^2<^{C^6H^4-CO^2H}_{AzH-C^6H^4-CO^2H}$$

Nitrate diazobenzoïque. Acide m. amidobenzoïque. Acide diazobenzamidobenzoïque.

Il forme de petits cristaux rouges, se décomposant avec explosion à 180° sans fusion préalable. Il se dissout facilement dans les alcalis.

L'acide méta-amidobenzoïque renferme un groupe AzH^2 dont les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des groupes alcooliques ou acides. On obtient l'*acide diéthyl m. amidobenzoïque* en faisant bouillir au réfrigérant ascendant une solution alcoo-

lique de m. amidobenzoate de sodium avec l'iodure d'éthyle :



$$C^6H^4{<}^{CO^2H}_{AzH^2} + 2\,C^2H^5I = 2\,HI + C^6H^4{<}^{CO^2H}_{Az(C^2H^5)^2}$$

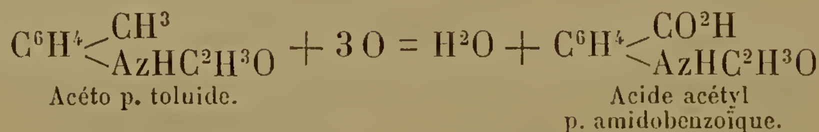
Acide m. amidobenzoïque. — Iodure d'éthyle. — Acide diéthyl m. amidobenzoïque.

Il cristallise en prismes fusibles à 90°, volatils sans décomposition, s'unissant aux acides et aux bases pour former des sels. Le *dérivé monoéthylique* $C^6H^4(CO^2H)AzHC^2H^5$ qui se forme en même temps fond à 112°.

Le chlorure d'acétyle réagit sur l'acide m. amidobenzoïque en donnant l'*acide acétyl m. amidobenzoïque* $C^6H^4(CO^2H)AzH(C^2H^3O)$ qui forme de petits cristaux fusibles à 220°, se sublimant dès 200°. Il est insoluble dans l'eau et dans l'éther.

L'*acide p. amidobenzoïque* se produit par réduction de l'acide p. nitrobenzoïque au moyen de l'étain et l'acide chlorhydrique. Il cristallise en rhomboèdres solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 197°. Son *sel de baryum* $(C^7H^6AzH^2)^2Ba$ forme des lamelles brillantes, solubles dans l'eau. Son *sulfate* $(C^7H^7AzH^2)SO^4H^2$ cristallise en prismes groupés en faisceaux.

L'*acide acétyl p. amidobenzoïque* $C^6H^4(CO^2H)AzH(C^2H^3O)$, obtenu par oxydation de l'acéto p. toluide au moyen du permanganate de potassium :



$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{AzHC^2H^3O} + 3\,O = H^2O + C^6H^4{<}^{CO^2H}_{AzHC^2H^3O}$$

Acéto p. toluide. — Acide acétyl p. amidobenzoïque.

cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 250° en se décomposant.

L'*azotate p. diazobenzoïque* cristallise en prismes peu solubles dans l'eau.

L'acide *p. azobenzoïque* $(C^6H^4CO^2HAz)^2$ s'obtient en traitant le p. nitrobenzoate de sodium par l'amalgame de sodium. C'est une poudre rougeâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, très soluble dans les alcalis avec lesquels il forme des sels bien cristallisés. Il est très stable, et n'est pas attaqué à 250° par l'acide chlorhydrique.

ACIDES DIAMIDOBENZOÏQUES

904. — On connaît tous les acides diamidobenzoïques correspondants aux dérivés nitrés que nous avons décrits, ainsi que les

acides nitroamidobenzoïques qui se forment par réduction incomplète.

Chauffés avec de l'acide chlorhydrique en tubes scellés :

L'*acide* (1,2,5) fournit seul la p. phénylène diamine.

L'*acide* (1,2,3) et l'acide (1,3,4) fournissent de l'o. phénylène diamine; enfin l'acide (1,3,5) donne la m. phénylène diamine. Les deux acides (1,2,4) et (1,2,6) n'ont pu être préparés ; ils se dédoublent au moment même de leur formation en acide carbonique et m. phénylène diamine. C'est sur ces dédoublements que l'on a assigné aux composés ortho, méta et para les formules de constitution que nous admettons aujourd'hui.

ACIDES BENZOÏQUE-SULFONÉS

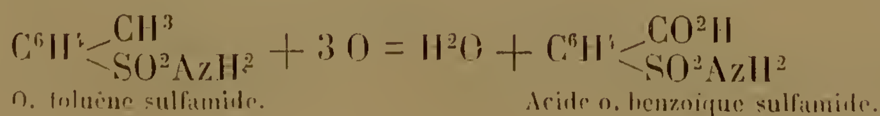
905. — L'acide benzoïque se dissout à froid dans l'acide sulfurique et en est précipité sans altération par addition d'eau ; mais si l'on emploie l'acide sulfurique fumant et que l'on chauffe, il se forme des acides benzoïques sulfonés ; on obtient simultanément les isomères méta et para ; ce dernier en petite quantité.

Le dérivé *ortho* $C^6H^4<\begin{matrix}CO^2H \ (1)\\ SO^3H \ (2)\end{matrix}$ s'obtient en oxydant l'o. toluène sulfamide par le permanganate de potassium. Il forme des tables clinorhombiques fusibles à 240°. C'est un acide bibasique. Le *sel acide de baryum* $(C^7H^5SO^5)^2Ba$, $2\frac{1}{2}H^2O$ cristallise en aiguilles. Le sel neutre $C^7H^4SO^5Ba,2H^2O$ forme de petits prismes très solubles.

L'*acide méta*, isolé de son sel de baryum, est une masse cristalline déliquescente, formant un sel neutre de baryum anhydre, et un sel acide $(C^7H^5SO^5)^2$ Ba, $3H^2O$, en gros prismes clinorhombiques peu solubles.

L'*acide parabenzoïque sulfoné* forme des aiguilles incolores, fusibles au-dessus de 200° très solubles, mais non déliquescentes. Le *sel neutre de baryum* $C^7H^4SO^5Ba,2H^2O$ est assez soluble dans l'eau ; le sel acide $(C^7H^5SO^5)^2Ba,3H^2O$ forme de grandes aiguilles insolubles dans l'eau même bouillante.

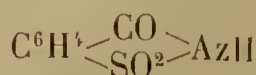
L'acide o. benzoïque sulfoné fournit une amide, que l'on obtient plus facilement en oxydant par le permanganate de potassium l'o. toluène sulfamide.



$$C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\ SO^2AzH^2\end{matrix} + 3\,O = H^2O + C^6H^4<\begin{matrix}CO^2H\\ SO^2AzH^2\end{matrix}$$

O. toluène sulfamide. Acide o. benzoïque sulfamide.

Or cet acide perd facilement une molécule d'eau en se convertissant en un anhydride, la *saccharine* (Fahlberg et Remsen).

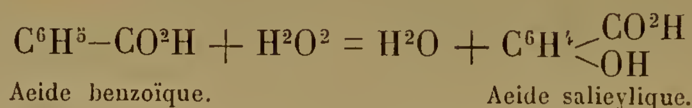


$$C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO^2}>AzH$$

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse a une saveur sucrée extrêmement prononcée ; aussi a-t-on proposé de s'en servir pour remplacer le sucre dans les aliments des diabétiques. La saccharine traverse l'organisme sans être brûlée et est éliminée par les urines.

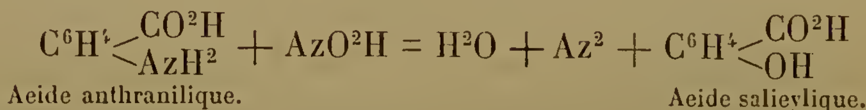
ACIDE SALICYLIQUE.

906. — L'acide salicylique est l'acide o. oxybenzoïque. Il a été découvert en 1838 par Piria dans les produits d'oxydation de l'aldéhyde salicylique. On le rencontre à l'état d'éther méthylique dans l'essence de Wintergreen (Cahours). On peut en réaliser la synthèse, soit par oxydation directe de l'acide benzoïque par l'eau oxygénée (M. Hanriot) :



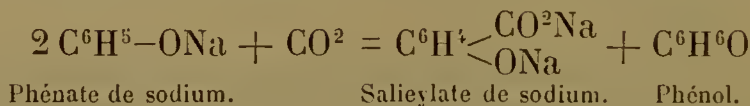
$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5{-}CO^2H} + H^2O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide salicylique.}}{C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO^2H}{OH}}$$

soit en traitant l'acide anthranilique par l'acide azoteux (Gerland) :



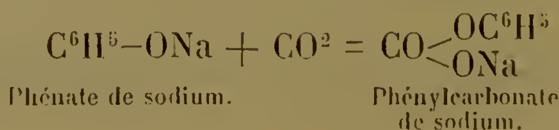
$$\underset{\text{Acide anthranilique.}}{C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO^2H}{AzH^2}} + AzO^2H = H^2O + Az^2 + \underset{\text{Acide salicylique.}}{C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO^2H}{OH}}$$

soit enfin en traitant par l'acide carbonique un mélange de phénol et de sodium, ou du phénate de sodium sec (Kolbe et Lautemann).



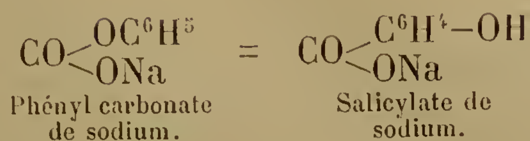
$$\underset{\text{Phénate de sodium.}}{2\,C^6H^5{-}ONa} + CO^2 = \underset{\text{Salicylate de sodium.}}{C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO^2Na}{ONa}} + \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^6O}$$

Préparation. — Cette dernière synthèse fournit un moyen très simple de préparer l'acide salicylique ; mais on voit, dans l'équation précédente, que la moitié du phénol est régénérée. En réalité la réaction se passe en trois phases. Il y a d'abord fixation d'acide carbonique sur le phénate de sodium et formation de phénylcarbonate de sodium :



$$\underset{\text{Phénate de sodium.}}{C^6H^5{-}ONa} + CO^2 = \underset{\text{Phénylcarbonate de sodium.}}{CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{OC^6H^5}{ONa}}$$

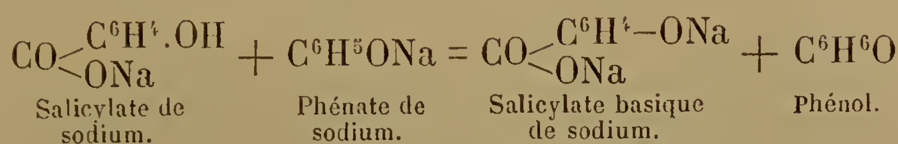
puis à la température de 180-200°, transposition isomérique en salicylate de sodium :



$$CO<^{OC^6H^5}_{ONa} = CO<^{C^6H^4-OH}_{ONa}$$

Phényl carbonate de sodium. — Salicylate de sodium.

enfin le salicylate réagit sur l'excès de phénate de sodium pour donner du salicylate basique :



$$CO<^{C^6H^4.OH}_{ONa} + C^6H^5ONa = CO<^{C^6H^4-ONa}_{ONa} + C^6H^6O$$

Salicylate de sodium. — Phénate de sodium. — Salicylate basique de sodium. — Phénol.

Pour éviter la mise en liberté du phénol et obtenir du premier coup le salicylate neutre, il suffit donc de transformer dès le début tout le phénate de sodium, en phényl carbonate (Schmidt). Voici comment il convient d'opérer : On dissout le phénol dans la quantité équivalente de soude concentré ; on évapore la solution, et on chauffe la masse pâteuse jusqu'à ce qu'elle soit transformée en une poudre sèche. On l'introduit alors dans un autoclave, et on y introduit à froid et sous pression la quantité théorique de gaz carbonique, puis on chauffe quelques heures à 120-130°. Les rendements sont sensiblement théoriques.

On ne peut, dans cette préparation, employer la potasse au lieu de la soude. Le phénate de potassium se convertit en effet quand on le chauffe à 170° avec du gaz carbonique en paroxybenzoate de potassium.

Propriétés. — L'acide salicylique cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 158°, se décomposant partiellement en se volatilisant. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone, ce qui permet de le séparer de l'acide benzoïque. Sa solution aqueuse se colore en violet par le chlorure ferrique, et précipite du tribromophénol par addition d'eau de brome. Ces deux réactions sont celles du phénol dont on peut le séparer de la façon suivante : la solution est additionnée d'ammoniaque en excès et distillée. Quand le liquide qui passe ne se colore plus par le chlorure ferrique, on acidifie le résidu et on continue la distillation. L'acide salicylique passe alors avec l'eau.

Le chlore, le brome, les acides nitrique et sulfurique donnent simultanément des produits de substitution du phénol et de l'acide

salicylique, les premiers se formant de préférence à température élevée.

L'acide salicylique est un acide monobasique ; toutefois, comme il contient un oxhydrile phénolique, il peut donner naissance à des sels basiques où le second oxhydrile est également substitué.

Le *salicylate de sodium* cristallise en prismes incolores, très solubles dans l'eau. Le *sel de baryum* $[C^6H^4(OH)CO^2]^2Ba, H^2O$ forme de courtes aiguilles assez solubles dans l'eau. L'eau de baryte précipite sa solution en donnant un sel basique $[C^6H^4(O)CO^2]Ba\,H^2O$, presque insoluble dans l'eau, même bouillante.

Les éthers salicyliques peuvent être éthérifiés dans le groupe acide, ou dans le groupe alcoolique, ou dans les deux à la fois.

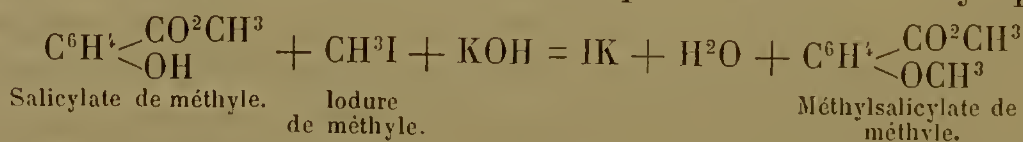
Le *salicylate de méthyle* $C^6H^4<^{CO^2CH^3}_{OH}$ s'obtient en saturant de gaz chlorhydrique une solution d'acide salicylique dans l'alcool méthylique, puis chauffant le liquide à 100° en tubes scellés, précipitant par l'eau le produit de la réaction, et rectifiant l'huile ainsi obtenue. Ce composé forme la majeure partie de l'essence de Wintergreen et s'en retire par distillation fractionnée. C'est un liquide incolore, d'odeur forte et agréable, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse se colore en violet par le chlorure ferrique. Il se dissout dans la potasse caustique et la solution précipite des lamelles nacrées (*Gaulthérate de potassium*) ayant pour formule :



$$C^6H^4(OK)CO^2CH^3$$

Le *salicylate d'éthyle* se prépare de même et a des propriétés analogues.

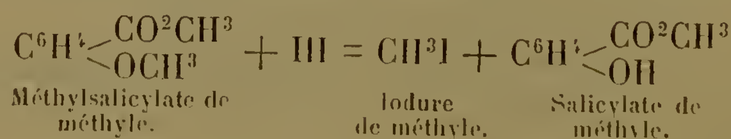
Lorsque l'on traite une solution d'un éther salicylique dans la potasse par un iodure alcoolique, l'oxhydrile phénolique est éthérifié, et on obtient un éther dialcoolique de l'acide salicylique.



$$C^6H^4<^{CO^2CH^3}_{OH} + CH^3I + KOH = IK + H^2O + C^6H^4<^{CO^2CH^3}_{OCH^3}$$

Salicylate de méthyle. — Iodure de méthyle. — Méthylsalicylate de méthyle.

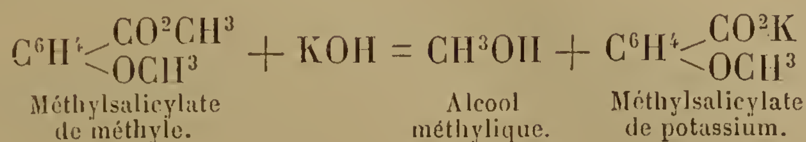
Ces composés sont à la fois éthers acides et éthers phénoliques. Traités par l'acide iodhydrique fumant, ils régénèrent les éthers salicyliques qui leur ont donné naissance.



$$C^6H^4<^{CO^2CH^3}_{OCH^3} + HI = CH^3I + C^6H^4<^{CO^2CH^3}_{OH}$$

Méthylsalicylate de méthyle. — Iodure de méthyle. — Salicylate de méthyle.

Lorsque l'on les chauffe avec la potasse, c'est au contraire le groupement acide qui est saponifié, et on obtient une nouvelle classe d'éthers salicyliques.



$$C^6H^4<^{CO^2CH^3}_{OCH^3} + KOH = CH^3OH + C^6H^4<^{CO^2K}_{OCH^3}$$

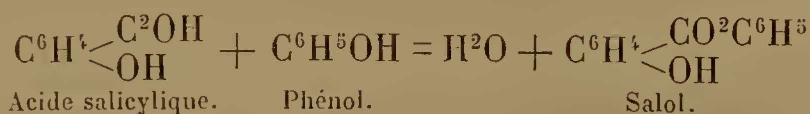
Méthylsalicylate de méthyle. — Alcool méthylique. — Méthylsalicylate de potassium.

Le *méthylsalicylate de méthyle* est un liquide incolore, bouillant à 248°.

L'*acide méthylsalicylique* cristallise en grandes tables anhydres, orthorhombiques, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et la potasse. Il forme des sels bien cristallisés. Le *sel de calcium* $(C^8H^7O^3)^2Ca, 2H^2O$ forme de belles aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante. La solution ne se colore pas par le chlorure ferrique.

L'acide salicylique est un antiseptique puissant ; c'est en même temps un antithermique, ce qui le fait employer en médecine ; il n'a ni l'odeur, ni la causticité du phénol et peut souvent le remplacer avec avantage. On l'a beaucoup utilisé pour empêcher les fermentations et conserver les diverses matières alimentaires. Son emploi est maintenant prohibé.

Depuis quelque temps on emploie beaucoup pour le même usage son éther phénylique, le *salol*, que l'on obtient en faisant réagir l'acide salicylique sur le phénol en présence d'acide sulfurique.



$$C^6H^4<^{C^2OH}_{OH} + C^6H^5OH = H^2O + C^6H^4<^{CO^2C^6H^5}_{OH}$$

Acide salicylique. — Phénol. — Salol.

Le salol, qui fond à 132°, ne paraît présenter aucun avantage sur l'acide salicylique.

ACIDES SALICYLIQUES SUBSTITUÉS

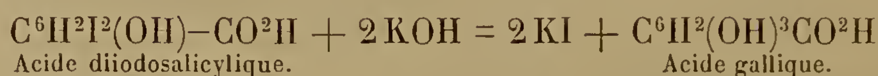
907. — L'acide salicylique peut donner des produits de substitution lorsque l'on le traite à froid par le brome, l'iode, l'acide nitrique. Dans ce cas, c'est l'atome d'hydrogène méta (par rapport à CO^2H) qui est substitué.

L'*acide bromosalicylique* $C^6H^3\,Br_{(5)}(CO^2H)_{(1)}(OH)_{(2)}$ s'obtient en ajoutant de l'acide salicylique pulvérisé à une solution de brome dans le sulfure de carbone. Il forme des aiguilles incolores fusibles à 164° en se sublimant. Chauffé avec la chaux, il se transforme en p. bro-

mophénol et gaz carbonique. Dans la préparation de ce composé, il se produit en même temps un isomère $C^6H^3Br_{(3)}CO^2H_{(1)}(OH)_{(2)}$ qui est plus soluble dans l'eau et reste dans les eaux mères de cristallisation du précédent. Il fond à 219°.

On obtient les acides mono et diiodosalicyliques en traitant une solution de salicylate de sodium par l'iode et l'acide iodique. L'*acide monoiodosalicylique* est un mélange de deux isomères fusibles l'un à 84°, l'autre à 195°.

L'acide bisubstitué forme une masse cristalline blanche, se décomposant à 220° sans fondre. La potasse le transforme en acide gallique.



$$C^6H^2I^2(OH)-CO^2H + 2KOH = 2KI + C^6H^2(OH)^3CO^2H$$

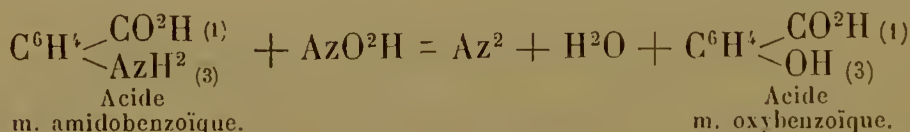
Acide diiodosalicylique. — Acide gallique.

On obtient de même en dissolvant l'acide salicylique dans l'acide azotique un mélange de deux acides mononitrés isomères que l'on peut séparer grâce à la grande différence de solubilité de leurs sels de baryum. L'*acide nitrosalicylique* $C^6H^3(AzO^2)_{(5)}(OH)_{(2)}CO^2H_{(1)}$ est celui dont le sel de baryum est très soluble. L'acide libre cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 228°, peu solubles dans l'eau froide. La solution se colore en rouge par le chlorure ferrique. Son isomère $C^6H^3(AzO^2)_{(3)}(OH)_{(2)}CO^2H, H^2O$ cristallise en longues aiguilles perdant leur eau à 100° et fondant à 144°. Il est très peu soluble dans l'eau froide. Son *sel de baryum* est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante.



ACIDE MÉTOXYBENZOÏQUE $C^6H^4<^{CO^2H\ (1)}_{OH\ (3)}$.

908. — L'acide métoxybenzoïque a été découvert par Gerland dans l'action de l'acide nitreux sur l'acide m. amidobenzoïque.



$$C^6H^4<^{CO^2H\ (1)}_{AzH^2\ (3)} + AzO^2H = Az^2 + H^2O + C^6H^4<^{CO^2H\ (1)}_{OH\ (3)}$$

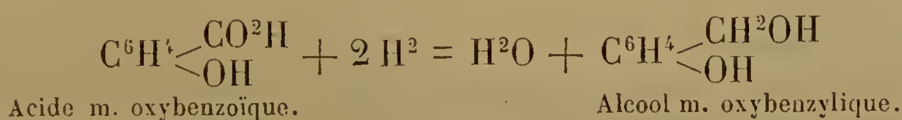
Acide m. amidobenzoïque. — Acide m. oxybenzoïque.

On fait passer un courant de gaz nitreux dans une solution concentrée et bouillante d'acide amidobenzoïque, tant qu'il se dégage de l'azote. Par refroidissement de la liqueur, l'acide m. oxybenzoïque se dépose sous forme de grains cristallins. On chauffe avec un lait de chaux, on fait bouillir la liqueur filtrée avec du noir animal, et on décompose le liquide incolore par l'acide chlorhydrique.

On peut encore l'obtenir en fondant l'acide sulfobenzoïque brut

avec deux fois $\frac{1}{2}$ son poids de potasse, acidifiant le produit de la réaction par l'acide sulfurique étendu, et l'agitant avec l'éther (Barth).

L'acide m. oxybenzoïque cristallise en petits prismes fusibles à 200°, peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, solubles à chaud et distillant avec la vapeur d'eau. Il est plus stable que l'acide salicylique et peut être distillé sans décomposition, surtout dans le vide. L'amalgame de sodium transforme sa solution alcoolique en alcool m. oxybenzylique.



$$C^6H^4{<}^{CO^2H}_{OH} + 2\,H^2 = H^2O + C^6H^4{<}^{CH^2OH}_{OH}$$

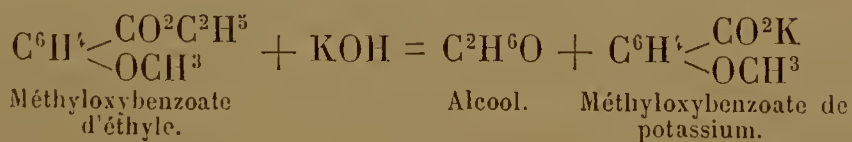
Acide m. oxybenzoïque. Alcool m. oxybenzylique.

Le brome, l'iode, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, le convertissent facilement en dérivés de substitution.

Les m. oxybenzoates alcalins sont très solubles dans l'eau et cristallisent difficilement.

Le perchlorure de fer ne colore pas leur solution qui n'est pas non plus précipitée par le brome (Verner). Le *sel d'ammonium* $C^7H^5O^3(AzH^4)$ cristallise en aiguilles groupées en aigrettes. Le *sel de baryum* $(C^7H^5O^3)^2$ Ba forme une masse gommeuse. Les autres sels sont très peu solubles dans l'eau.

Les éthers m. oxybenzoïques présentent les mêmes particularités que les éthers salicyliques et se forment de même. L'*oxybenzoate d'éthyle* $C^6H^4(OH)\ CO^2C^2H^5$ s'obtient en traitant par le gaz chlorhydrique une solution alcoolique d'acide m. oxybenzoïque. Il cristallise en tables fusibles à 72-74°, bouillant à 282°, presque insolubles dans l'eau froide, solubles à chaud. Cet éther se dissout facilement dans la soude en donnant un sel peu soluble dans l'eau $C^6H^4(ONa)\ CO^2C^2H^5$ que l'iodure méthyle convertit en méthyloxybenzoate d'éthyle $C^6H^4(OCH^3)\ CO^2C^2H^5$. L'ébullition de cet éther avec la potasse le saponifie en donnant le sel de potassium de l'*acide méthyloxybenzoïque*.



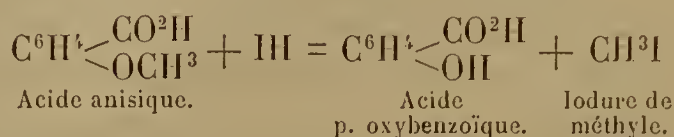
$$C^6H^4{<}^{CO^2C^2H^5}_{OCH^3} + KOH = C^2H^6O + C^6H^4{<}^{CO^2K}_{OCH^3}$$

Méthyloxybenzoate d'éthyle. Alcool. Méthyloxybenzoate de potassium.

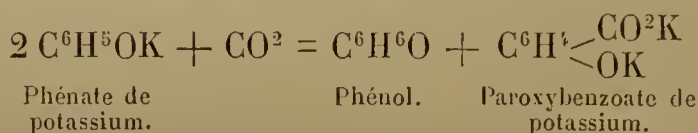
L'acide libre cristallise en longues aiguilles fusibles à 106°, sublimables, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Son sel d'argent forme de belles aiguilles brillantes anhydres.

ACIDE PAROXYBENZOIQUE $C^6H^4 \langle {CO^2H \atop OH}$.

909. — L'acide paroxybenzoïque existe dans l'essence d'anis à l'état d'éther méthylique qui n'est autre que l'acide anisique. On peut facilement l'en retirer en chauffant l'acide anisique avec une solution saturée d'acide iodhydrique (Saytzeff).



On peut également l'obtenir de synthèse en transformant les acides benzoïques parasubstitués, mais le meilleur moyen de préparation consiste à chauffer à 210° du phénate de potassium (et non de sodium) dans un courant de gaz carbonique (Kolbe).



Lorsqu'il ne distille plus de phénol, on reprend la masse par l'eau, on la décolore par le noir animal, on précipite par l'acide sulfurique l'acide salicylique qui a pu se former, et on épuise par l'éther la liqueur filtrée. Le résidu d'évaporation de l'éther est purifié par cristallisation dans l'eau.

L'acide p. oxybenzoïque forme de belles aiguilles clinorhombiques renfermant une molécule d'eau. Il fond à 210° en se décomposant en phénol et acide carbonique. Maintenu longtemps à 100°, il se sublime. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que ses deux isomères, très soluble dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme, ce qui permet de le séparer facilement de l'acide salicylique.

Sa solution aqueuse ne réduit pas la liqueur cupropotassique; elle précipite en jaune par le chlorure ferrique et donne avec l'eau de brome un précipité de tribromophénol.

Le *sel de potassium* $C^7H^5O^3K, 3\,H^2O$ cristallise en prismes brillants. *Celui de plomb* $(C^7H^5O^3)^2Pb, 2\,H^2O$ forme des paillettes irisées à éclat métallique.

Le *paroxybenzoate de méthyle* $C^6H^4(OH)CO^2CH^3$ fond à 170° et bout à 283°; l'éther éthylique fond à 116°. L'ammoniaque le convertit en une *amide* $C^6H^4(OH)\,CO\text{-}AzH^2$ fusible à 162°.

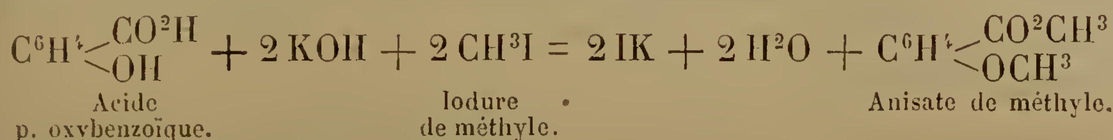
L'*acide éthyl p. oxybenzoïque* $C^6H^4(OC^2H^5)CO^2H$ cristallise en

aiguilles fusibles à 195°. Son éther éthylique $C^6H^4(OC^2H^5)CO^2C^2H^5$ forme des prismes incolores, fusibles à 112°,5 et bouillant à 297°

ACIDE ANISIQUE 

$C^6H^4<^{CO^2H\ (1)}_{OCH^3\ (2)}$.

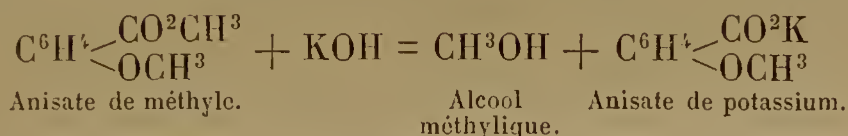
910. — L'acide anisique n'est autre que l'acide méthyl. p. oxybenzoïque, et peut être obtenu en traitant par l'iodure de méthyle une solution potassique d'acide p. oxybenzoïque.



$$C^6H^4<^{CO^2H}_{OH} + 2\,KOH + 2\,CH^3I = 2\,IK + 2\,H^2O + C^6H^4<^{CO^2CH^3}_{OCH^3}$$

Acide p. oxybenzoïque. — Iodure de méthyle. — Anisate de méthyle.

La saponification de l'anisate de méthyle fournit l'acide anisique (Ladenburg).

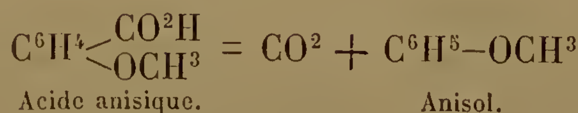


$$C^6H^4<^{CO^2CH^3}_{OCH^3} + KOH = CH^3OH + C^6H^4<^{CO^2K}_{OCH^3}$$

Anisate de méthyle. — Alcool méthylique. — Anisate de potassium.

Ce même acide s'obtient facilement par oxydation des essences d'anis, de fenouil, d'estragon. Pour le préparer, on fait bouillir ces essences avec de l'acide sulfurique étendu et du bichromate de potassium. La solution, agitée avec l'éther, lui cède l'acide anisique (Cahours).

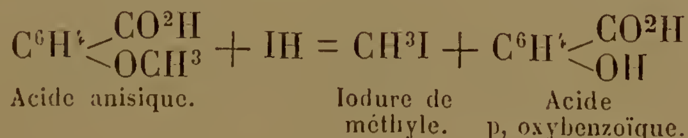
Il cristallise en prismes clinorhombiques incolores, inodores, presque insolubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 175° et se sublime à cette température. Chauffé avec la baryte, il se décompose en anisol et gaz carbonique.



$$C^6H^4<^{CO^2H}_{OCH^3} = CO^2 + C^6H^5{-}OCH^3$$

Acide anisique. — Anisol.

L'acide iodhydrique le saponifie et donne l'acide p. oxybenzoïque.



$$C^6H^4<^{CO^2H}_{OCH^3} + IH = CH^3I + C^6H^4<^{CO^2H}_{OH}$$

Acide anisique. — Iodure de méthyle. — Acide p. oxybenzoïque.

L'*anisate d'ammonium* $C^8H^7O^3AzH^4$ cristallise en larges tables orthorhombiques, perdant l'ammoniaque à 100° en laissant l'acide anisique. L'*anisate de méthyle* ou éther diméthyl p. oxybenzoïque forme des lames blanches fusibles à 46°, bouillant à température élevée.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE ANISIQUE.

911. — L'acide anisique est facilement attaqué par le chlore, le brome, l'acide azotique, en donnant des produits monosubstitués. Le groupe substituant est vraisemblablement dans la situation méta par rapport au groupe CO^2H. L'action prolongée de ces mêmes réactifs donne un acide bisubstitué. L'acide chlorhydrique saponifie à 150° ces composés en donnant les acides paroxybenzoïques substitués, et c'est le procédé le plus simple de préparation de ces composés.

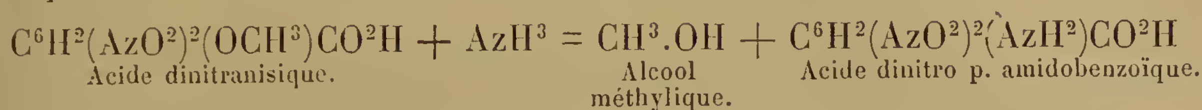
L'*acide monochloranisique* $C^6H^3Cl(OCH^3)CO^2H$ se prépare en dirigeant un courant de chlore dans l'acide anisique fondu, lavant le produit à l'eau et le faisant cristalliser dans l'alcool. Il forme de belles aiguilles brillantes, fusibles à 180°, sublimables. peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité par l'eau. L'*acide bromanisique* $C^8H^7BrO^3$ s'obtient de même ; il fond à 205°.

L'*acide chloro p. oxybenzoïque* $C^6H^3Cl(OH)CO^2H$ obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide chloranisique cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 188°, solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau. Le chlorure ferrique précipite sa solution en rouge brun.

L'*acide nitroanisique* $C^6H^3(AzO^2)(OCH^3)CO^2H$ s'obtient en dissolvant à chaud l'essence d'anis dans l'acide azotique concentré, lavant le produit à l'eau, puis le dissolvant dans l'ammoniaque et faisant cristalliser le sel ammoniacal jusqu'à ce qu'il soit complètement blanc, et décomposant celui-ci par l'acide chlorhydrique étendu. Il cristallise en gros cristaux brillants, fusibles à 186°, se sublimant quand on les chauffe avec précaution, mais se décomposant avec une petite explosion quand on les chauffe brusquement. Le perchlorure de phosphore le transforme en *chlorure de nitroanisyle* $C^8H^6(AzO^2)O^2Cl$, liquide distillable à température élevée. Ses sels alcalins sont facilement solubles ; les autres ne se dissolvent que dans l'eau bouillante.

L'*acide nitro p. oxybenzoïque* $C^6H^3(AzO^2)(OH)CO^2H$, obtenu par saponification de l'acide nitroanisique, peut également être préparé par l'action de l'acide nitrique sur l'acide p. oxybenzoïque. Il forme des lamelles couleur de chair. Son éther fond

vers 100°. En prolongeant l'action de l'acide nitrique sur l'acide anisique ou sur l'acide p. oxybenzoïque, on obtient des acides dinitrés. L'*acide dinitroanisique* $C^6H^2(AzO^2)^2(OCH^3)CO^2H$ forme de longues aiguilles fusibles à 173°, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude. L'ammoniaque aqueuse le transforme rapidement à chaud en acide dinitro p. amidobenzoïque :

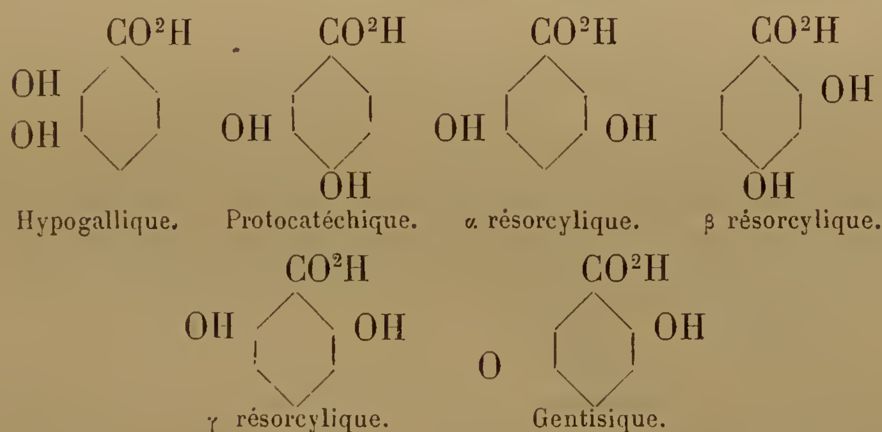


L'ébullition avec les carbonates alcalins le convertit en acide dinitro p. oxybenzoïque.

Ce dernier cristallise en grandes tables orthorhombiques jaunes, fusibles à 235°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et l'alcool.

ACIDES DIOXYBENZOÏQUES $C^6H^3(OH)^2—CO^2H$.

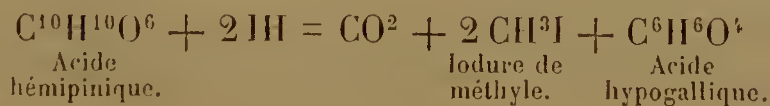
912. — La théorie prévoit l'existence de 6 acides dioxybenzoïques dont nous donnons ici les formules développées.



Tous ces acides sont solides, cristallisés; ils perdent facilement du gaz carbonique en donnant le diphénol auquel ils se rattachent. Nous décrirons sommairement ces acides dont le plus important est l'acide protocatéchique, auquel nous rattacherons les acides vanillique, vératrique, pipéronylique, qui en sont les éthers.

ACIDE HYPOGALLIQUE.

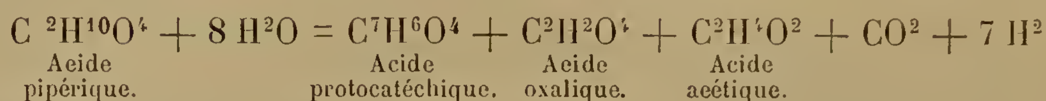
913. — Matthiessen et Forster ont obtenu cet acide en chauffant l'acide hémipinique avec l'acide iodhydrique concentré.



Il forme de petites aiguilles incolores, renfermant une molécule et demie d'eau de cristallisation qu'elles perdent à 100°, fusibles vers 180° en se décomposant. Il se colore en bleu foncé par le chlorure ferrique. C'est de tous les acides dioxybenzoïques le seul dont la constitution n'ait pas été établie directement.

ACIDE PROTOCATÉCHIQUE.

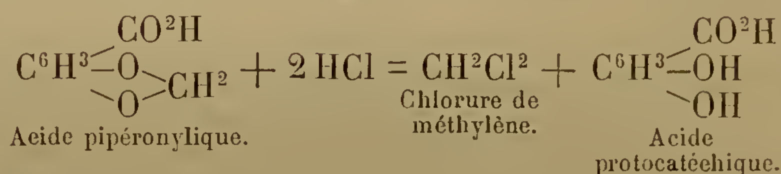
914. — L'acide protocatéchique a été découvert en 1860 par Strecker qui l'obtint en fondant l'acide pipérique avec la potasse.



$$C^{12}H^{10}O^4 + 8\,H^2O = C^7H^6O^4 + C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 + CO^2 + 7\,H^2$$

Acide pipérique. — Acide protocatéchique. — Acide oxalique. — Acide acétique.

Il prend naissance dans la décomposition à 180° de l'acide pipéronylique par l'acide chlorhydrique (Fittig).



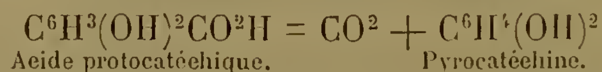
$$C^6H^3 \begin{cases} CO^2H \\ O \\ O \end{cases} > CH^2 + 2\,HCl = CH^2Cl^2 + C^6H^3 \begin{cases} CO^2H \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Acide pipéronylique. — Chlorure de méthylène. — Acide protocatéchique.

La fusion d'un très grand nombre de substances avec la potasse en fournit, mais toujours en petite quantité. On le prépare le plus facilement en dissolvant l'essence de girofles commerciale dans la lessive de potasse, évaporant et fondant le résidu avec trois parties de potasse caustique. La masse refroidie est reprise par l'eau, acidulée par l'acide chlorhydrique, et épuisée par l'éther qui abandonne par évaporation l'acide protocatéchique.

Pour le purifier, on dissout dans l'eau le résidu de l'évaporation de l'éther et on le précipite en fractionnant par de petites quantités d'acétate de plomb. Lorsque les précipités que l'on obtient ne sont plus colorés, on les décompose par l'hydrogène sulfuré, et la solution, concentrée, fournit l'acide protocatéchique.

L'acide protocatéchique cristallise en lamelles clinorhombiques contenant une molécule d'eau de cristallisation qu'elles perdent à 100°. Il fond à 198°, et ne peut être distillé ni sublimé; il se décompose en effet en acide carbonique et pyrocatéchine.



$$C^6H^3(OH)^2CO^2H = CO^2 + C^6H^4(OH)^2$$

Acide protocatéchique. — Pyrocatéchine.

Il est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse se colore en vert par le chlorure ferrique; l'addition d'une goutte de soude fait

virer la solution au bleu, puis au rouge si l'on ajoute un excès de soude. Les sels ferreux le colorent en bleu. Il ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

Le *sel neutre de baryum* $(C^7H^5O^4)^2Ba,5H^2O$ forme de petites masses cristallines assez solubles. Sa solution précipite par l'eau de baryte un sel basique $(C^7H^3O^8)^2Ba^3$ à peu près insoluble dans l'eau.

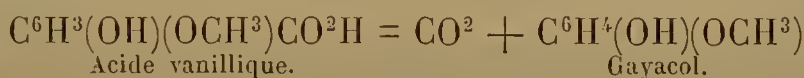


ACIDE VANILLIQUE $C^6H^3{<}\begin{smallmatrix}CO^2H\,(1)\\OH\,(3)\\OCH^3\,(4).\end{smallmatrix}$

915. — L'acide méthylprotocatéchique peut être obtenu par synthèse en dissolvant l'acide protocatéchique dans la soude, et chauffant avec l'iodure de méthyle.

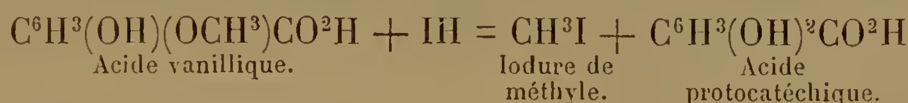
On obtient ainsi un mélange d'acide méthyl et diméthylprotocatéchique. Or le premier de ces acides est identique avec celui que l'on obtient par oxydation ménagée de la vanilline.

Il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 211°, sublimables quand on les chauffe avec précaution, se dédoublant lorsque l'on les chauffe brusquement ou en présence de baryte, en gayacol et gaz carbonique.



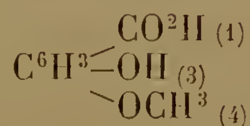
$$\underset{\text{Acide vanillique.}}{C^6H^3(OH)(OCH^3)CO^2H} = CO^2 + \underset{\text{Gayacol.}}{C^6H^4(OH)(OCH^3)}$$

L'acide iodhydrique le convertit en acide protocatéchique.



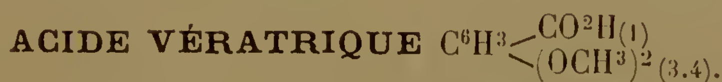
$$\underset{\text{Acide vanillique.}}{C^6H^3(OH)(OCH^3)CO^2H} + IH = \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C^6H^3(OH)^2CO^2H}$$

On connaît un acide isomère de celui-ci donnant de même les deux réactions précédentes, et qui par conséquent n'en peut différer que par la place occupée par le groupe OCH^3. Il a donc pour formule :



$$C^6H^3{<}\begin{smallmatrix}CO^2H\,(1)\\OH\,(3)\\OCH^3\,(4)\end{smallmatrix}$$

Il cristallise en fines aiguilles peu solubles, fusibles à 251°.



ACIDE VÉRATRIQUE $C^6H^3{<}\begin{smallmatrix}CO^2H\,(1)\\(OCH^3)^2\,(3.4).\end{smallmatrix}$

916. — L'acide diméthylprotocatéchique est identique avec un acide retiré des graines du *Veratrum sabadilla* et appelé acide

vératrique. Cet acide s'obtient le plus simplement en oxydant le méthyleugénol par le permanganate de potassium.

$$\underset{\text{Méthyleugénol.}}{C^6H^3(OCH^3)^2C^3H^5} + 2\,O^2 = \underset{\text{Acide vératrique.}}{C^6H^3(OCH^3)^2CO^2H} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

La liqueur filtrée est acidulée par l'acide sulfurique et épuisée par l'éther qui dissout l'acide vératrique. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 179°,5, se décomposant à une température plus élevée en gaz carbonique et diméthylpyrocatéchine. L'acide chlorhydrique le convertit à 140° en acide vanillique et en son isomère, puis en acide protocatéchique.

ACIDE PIPÉRONYLIQUE $C^6H^3{\lt}^{CO^2H}_{-O-}{\lt}_{O}{\gt}CH^2$.

917. — Fittig et Mielch ont obtenu par oxydation du pipéronal l'acide pipéronylique. Ce même acide peut être reproduit en chauffant à 140° pendant quelques heures l'acide protocatéchique avec la potasse et l'iodure de méthylène

$$\underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C^6H^3\begin{cases}CO^2H\\OH\\OH\end{cases}} + 2\,KOH + \underset{\text{Iodure de méthylène.}}{CH^2I^2} = 2\,IK + 2\,H^2O + \underset{\text{Acide pipéronylique.}}{C^6H^3\begin{cases}CO^2H\\O\\O\end{cases}\!\!>CH^2}$$

Cet acide est presque insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool et l'éther, surtout à chaud. Il fond à 228° et se sublime sans altération. Son *sel de baryum* $(C^8H^5O^4)^2Ba, H^2O$ cristallise en prismes durs et brillants.

ACIDE α RÉSORCYLIQUE $C^6H^3(OH)^2CO^2H$.

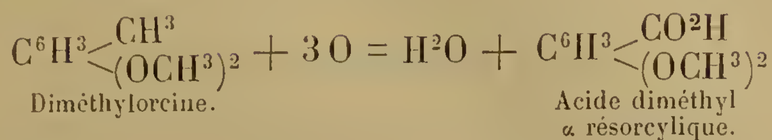
Barth et Senhofer ont obtenu l'acide α résorcylique en fondant avec la potasse l'acide disulfobenzoïque obtenu en chauffant à 250° l'acide benzoïque avec l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique.

$$\underset{\text{Acide benzoïque disulfoné.}}{C^6H^3(SO^3H)^2CO^2H} + 5\,KOH = \underset{\text{Résorcylate de potassium.}}{C^6H^3(OH)^2CO^2K} + 2\,SO^3K^2 + 3\,H^2O$$

Il cristallise en longs prismes très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; sa solution n'est pas colorée par le chlorure ferrique, ni précipitée par l'acétate de plomb.

L'acide α résorcylique peut être converti par la méthode ordinaire en acide *diméthylrésorcylique*. Ce même composé prend

naissance lorsque l'on oxyde la diméthylorcine par le permanganate de potassium.



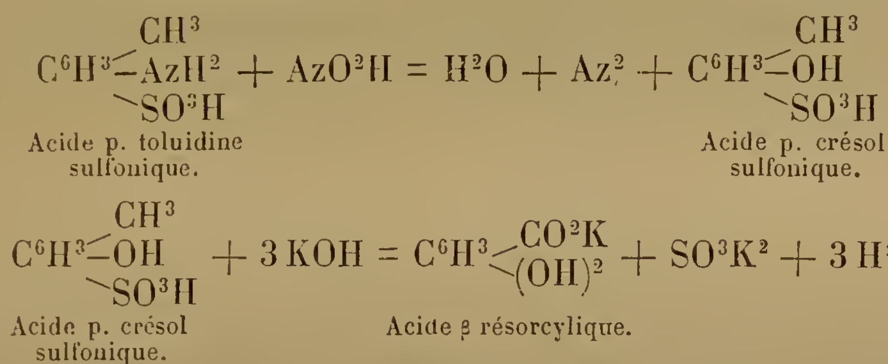
$$C^6H^3<^{CH^3}_{(OCH^3)^2} + 3\,O = H^2O + C^6H^3<^{CO^2H}_{(OCH^3)^2}$$

Diméthylorcine. — Acide diméthyl α résorcylique.

Cette synthèse établit la constitution de l'acide α résorcylique. L'acide diméthylé cristallise en fines aiguilles fusibles à 175°, en se décomposant en gaz carbonique et résorcine.

ACIDE β RÉSORCYLIQUE.

918. — L'acide p. toluidine sulfonique peut être converti en un acide dioxybenzoïque en faisant d'abord réagir l'acide nitreux, puis la potasse en fusion sur le produit formé (Asher).



$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\AzH^2\\SO^3H\end{cases} + AzO^2H = H^2O + Az^2 + C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\\SO^3H\end{cases}$$

Acide p. toluidine sulfonique. — Acide p. crésol sulfonique.

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\\SO^3H\end{cases} + 3\,KOH = C^6H^3<^{CO^2K}_{(OH)^2} + SO^3K^2 + 3\,H^2$$

Acide p. crésol sulfonique. — Acide β résorcylique.

Il se forme en même temps que l'acide γ par l'action du carbonate d'ammoniaque sur la résorcine (Senhofer et Bruner).

Il cristallise avec trois molécules d'eau en aiguilles groupées en étoiles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution colore le chlorure ferrique en rouge brun. Il fond à 148° dans son eau de cristallisation. Anhydre, il fond à 194°, et se sublime à une température un peu plus élevée.

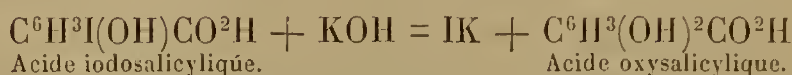
ACIDE γ RÉSORCYLIQUE.

919. — Cet acide se produit en même temps que l'acide β en chauffant à 110° en tubes scellés une partie de résorcine avec quatre parties de carbonate d'ammonium et une partie d'eau. Au bout de 12 heures, on ouvre les tubes, on épuise par l'éther pour enlever la résorcine inattaquée, et on précipite par l'acide sulfurique étendu. Le précipité est dissous dans une petite quantité d'eau bouillante. L'acide β se dépose par refroidissement, tandis que l'acide γ reste dans les eaux-mères et peut être extrait par l'éther (Senhofer).

Il forme de petits prismes renfermant une molécule d'eau, fusibles à 135°, se colorant en bleu par le chlorure ferrique.

ACIDE OXYSALICYLIQUE.

920. — L'acide monoïdosalicylique est décomposé quand on le chauffe avec la potasse concentrée ; l'iode est remplacé par un oxhydrile.



$$C^6H^3I(OH)CO^2H + KOH = IK + C^6H^3(OH)^2CO^2H$$

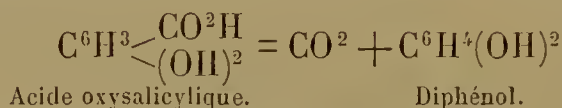
Acide iodosalicylique. Acide oxysalicylique.

Il se produit vraisemblablement dans cette réaction les deux acides :



$$C^6H^3CO^2H_{(1)}(OH)_{(2)}OH_{(5)} \quad \text{et} \quad C^6H^3CO^2H_{(1)}(OH)_{(2)}(OH)_{(3)}$$

le second oxhydrile étant dans les deux en situation méta par rapport au carboxyle ; en effet lorsque l'on le chauffe, il se dédouble en donnant de l'acide carbonique et un mélange d'hydroquinone et de pyrocatéchine.



$$C^6H^3{<}^{CO^2H}_{(OH)^2} = CO^2 + C^6H^4(OH)^2$$

Acide oxysalicylique. Diphénol.

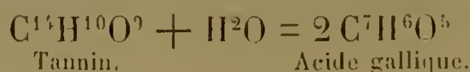
Cet acide fond à 193° et se décompose vers 210°. Il réduit à chaud l'azotate d'argent et la liqueur cupropotassique. Son *éther* $C^6H^3(OH)^2CO^2C^2H^5$ cristallise en lamelles fusibles à 78°, très solubles dans l'alcool et l'éther.

ACIDE GALLIQUE $C^7H^6O^5$.

921. — L'acide gallique a été découvert par Scheele. Il existe à l'état libre dans certaines plantes, mais il s'y trouve plus généralement sous la forme du tannin qui est son anhydride.

On le retire généralement des produits de fermentation de la noix de galle. Ces noix sont humectées et abandonnées pendant un mois à la température de 20 à 25°. Elles se gonflent, puis se convertissent en une bouillie blanche. On les exprime fortement et le résidu est épuisé à plusieurs reprises par l'eau bouillante. La solution, décolorée par le noir animal, dépose l'acide gallique par le refroidissement.

On peut aussi le préparer en hydratant le tannin au moyen de l'acide sulfurique dilué.

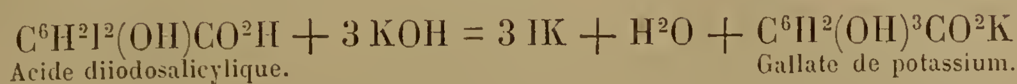


$$C^{14}H^{10}O^9 + H^2O = 2\,C^7H^6O^5$$

Tannin. Acide gallique.

On chauffe 12 heures à 50–60° du tannin avec de l'acide sulfurique étendu de 10 volumes d'eau, puis on évapore la solution qui laisse déposer des cristaux d'acide gallique presque incolores.

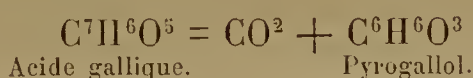
Enfin, on peut réaliser la synthèse de cet acide en chauffant avec la potasse l'acide diiodosalicylique obtenu par l'action directe de l'iode sur l'acide salicylique (Lautemann).



$$C^6H^2I^2(OH)CO^2H + 3\,KOH = 3\,IK + H^2O + C^6H^2(OH)^3CO^2K$$

Acide diiodosalicylique. Gallate de potassium.

L'acide gallique cristallise en longues aiguilles soyeuses renfermant une molécule d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°. Il se dissout dans 100 parties d'eau froide et trois parties d'eau bouillante, est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il fond à 200° et se décompose presque aussitôt en donnant du pyrogallol qui se sublime.



$$C^7H^6O^5 = CO^2 + C^6H^6O^3$$

Acide gallique. Pyrogallol.

Sa solution donne avec le chlorure ferrique un précipité bleu noir. Elle ne précipite, ni les alcaloïdes, ni la gélatine; elle précipite au contraire l'acétate de plomb. C'est un réducteur puissant. Sa solution absorbe l'oxygène de l'air en déposant des flocons bruns et dégageant de l'acide carbonique. En présence du carbonate de calcium, ou mieux de l'eau de chaux, elle se colore en bleu, puis en vert.

L'acide gallique est à la fois acide monobasique et phénol triatomique. Il pourra donc former des sels neutres et des sels basiques renfermant jusqu'à quatre atomes de métal.

Les sels alcalins sont peu stables, les autres le sont plus. Le *gallate neutre de baryum* $(C^7H^5O^5)^2Ba, 3H^2O$ se prépare en saturant une solution d'acide gallique avec du carbonate de baryum précipité. Il forme des croûtes cristallines peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. On obtient un sel basique $C^7H^2O^5Ba^2, 5H^2O$ en précipitant le précédent par un excès d'eau de baryte. Il faut opérer dans un courant d'hydrogène, car il s'oxyde facilement.

Le *gallate d'éthyle* $C^6H^5O^3CO^2C^2H^5$ s'obtient en saturant d'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'acide gallique (Grimaux). Il cristallise en prismes clinorhombiques jaunes, fusibles à 158°, se décomposant à 225°. Chauffé avec l'anhydride acétique, l'acide gallique fournit l'*acide triacétylgallique* $C^6H^2(C^2H^3O^2)^3CO^2H$ en

petits cristaux incolores, à peine solubles dans l'eau, ne se colorant pas par le chlorure ferrique.

Lorsque l'on triture l'acide gallique avec du brome, on obtient un dérivé monobromé et un dérivé dibromé, suivant la proportion de brome employée. L'acide *monobromogallique* forme de petites tables incolores, fusibles à 290° en s'altérant, se colorant en noir par le chlorure ferrique. L'*acide dibromogallique* $C^6Br^2(OH)^3CO^2H$ forme des lamelles brillantes, renfermant une molécule d'eau de cristallisation, se colorant en rose, puis en vert par l'eau de chaux. Au contact de l'air, cette solution devient rouge foncé. Le perchlorure de fer la précipite en noir.

TANNINS.

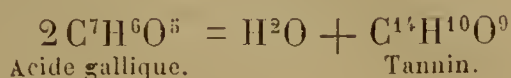
922. — On a réuni sous le nom de *tannins* des substances très différentes au point de vue chimique, mais ayant comme caractères communs : d'être amorphes, facilement solubles dans l'eau, d'avoir une saveur astringente, de précipiter les sels ferriques, la gélatine, les alcaloïdes, etc.

Les tannins ont d'abord été envisagés comme des glucosides, Strecker ayant trouvé du glucose parmi les produits de dédoublement d'un certain nombre d'entre eux. Cette assertion n'est pas exacte pour le plus grand nombre de ces corps qui sont des anhydrides d'acides phénoliques.

On peut les diviser en deux grandes classes : ceux qui précipitent en bleu les sels ferriques et qui se rattachent à l'acide gallique, et ceux qui le précipitent en vert et qui donnent par hydratation l'acide protocatéchique ou son produit de dédoublement, la pyrocatéchine.

Le plus répandu des tannins est le tannin de chêne ou *acide gallotannique*. Il a été découvert au XVIIe siècle par Lewis et étudié particulièrement par Pelouze qui a indiqué le procédé suivant pour sa préparation. On épuise les noix de galle concassées avec un mélange de 9 p. d'éther et 1 p. d'eau. Après 24 heures de contact, on enlève le liquide que l'on remplace par un nouveau mélange d'éther et d'eau. Le liquide soutiré se sépare en deux couches : la supérieure est l'éther ayant dissous des matières grasses et des matières colorantes; l'inférieure est une solution aqueuse de tannin. On la lave à l'éther et on l'évapore dans des vases plats.

Schiff a obtenu le tannin artificiellement en chauffant longtemps à 100° l'acide gallique avec l'oxychlorure de phosphore qui agit comme déshydratant.



$$\underset{\text{Acide gallique.}}{2\,C^7H^6O^5} = H^2O + \underset{\text{Tannin.}}{C^{14}H^{10}O^9}$$

Le tannin forme une masse amorphe, jaunâtre, ayant une saveur astringente, très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. Il est peu soluble dans les acides et les solutions salines; aussi le précipite-t-on de ses solutions par addition d'un acide ou d'un sel neutre. L'ébullition avec les acides dilués hydrate le tannin et le convertit en acide gallique.

La solution de tannin présente les caractères suivants. Elle est légèrement acide au tournesol, ne précipite pas par les sels ferreux, mais donne un précipité bleu noir avec les sels ferriques. Elle réduit les sels de cuivre, de mercure et d'argent et précipite la plupart des alcaloïdes. Mais la propriété la plus importante du tannin est de précipiter l'albumine et la gélatine de leurs solutions en donnant des tannates insolubles dans l'eau et imputrescibles. Ces combinaisons se font si énergiquement qu'elles ont lieu même avec les matières albuminoïdes solides, et on utilise leur formation pour rendre les peaux imputrescibles.

Lorsque l'on fait bouillir le tannin pendant longtemps avec l'anhydride acétique, on obtient un *acide pentacétyltannique* $C^{14}H^5(C^2H^3O^2)^5O^4$ qui représente le composé le plus substitué que l'on puisse obtenir. Le tannin ne renferme donc plus que cinq oxhydrides phénoliques. La perte d'eau doit donc avoir lieu aux dépens du carboxyle de l'une des molécules et d'un oxhydrile phénolique de l'autre. Nous devons donc, en conséquence, représenter l'acide gallotannique par la formule :



$$C^6H^2(OH)^3{-}CO{-}O{-}C^6H^2(OH)^2CO^2H.$$

Dosage du tannin. — Le tannin étant fréquemment employé pour le tannage des peaux et ayant une assez grande valeur, il importe de pouvoir le doser dans les extraits qui le contiennent. Parmi les nombreux procédés proposés, le suivant donne les meilleurs résultats au point de vue industriel, puisqu'il permet de déterminer précisément les substances absorbables par la peau. La solution à essayer est comprimée au moyen d'une vis de pression

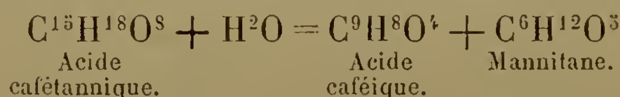
dans un tambour métallique dont une paroi est formée par un morceau de peau fraîche. Le liquide traverse cette peau en lui abandonnant son tannin. On évapore alors un même volume du liquide primitif et du liquide filtré sur la peau. La différence de poids des extraits secs représente la quantité de tannin fixée (Müntz).

Les tannins les plus importants après l'acide gallotannique sont :

L'*acide cafétannique*, $C^{15}H^{18}O^{8}$.
L'*acide quinotannique*, $C^{28}H^{22}O^{14}$.
L'*acide morintannique*, $C^{15}H^{12}O^{7}$.
Le *quercitrin*, $C^{33}H^{30}O^{17}$.

L'*acide cafétannique* $C^{15}H^{18}O^{8}$ existe à l'état de sel de chaux dans le café et dans le thé. On l'en retire par précipitation fractionnée d'une décoction de café au moyen de l'acétate de plomb. Les derniers précipités, lavés avec soin, sont décomposés par l'hydrogène sulfuré; la solution concentrée abandonne l'acide cafétannique sous forme d'un corps solide, soluble dans l'eau et l'alcool, non fusible sans décomposition. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rouge foncé; la potasse en se colorant en jaune.

Lorsque l'on fait bouillir ce tannin avec une solution diluée de potasse, il se dédouble en acide caféique et mannitane (Hlasiwetz).



$$\underset{\text{Acide cafétannique.}}{C^{15}H^{18}O^{8}} + H^{2}O = \underset{\text{Acide caféique.}}{C^{9}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Mannitane.}}{C^{6}H^{12}O^{5}}$$

La potasse fondante le convertit en acide protocatéchique.

L'acide cafétannique se colore en vert par les sels ferriques; il réduit le nitrate d'argent; il précipite la quinine et la cinchonine, mais non la gélatine.

L'*acide quinotannique* $C^{28}H^{22}O^{14}$ s'extrait des quinquinas en faisant bouillir leur décoction avec de la magnésie. Le précipité, qui contient l'acide quinotannique et les alcaloïdes, est lavé, dissous dans l'acide acétique, puis précipité par le sous-acétate de plomb; enfin on décompose ce précipité mis en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré, et on évapore la solution.

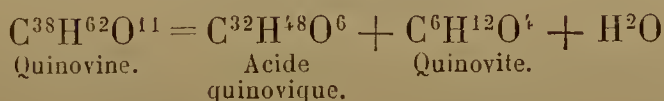
L'acide quinotannique est jaune, amorphe, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse s'oxyde rapidement à l'air et laisse déposer du *rouge cinchonique*, matière amorphe, inso-

luble dans tous les dissolvants, et qui existe en grande quantité dans les quinquinas. La solution aqueuse précipite en vert les sels ferriques; il précipite aussi les solutions de gélatine.

Fondu avec la potasse caustique, il se dédouble en donnant de l'acide protocatéchique.

Il faut en rapprocher un tannin contenu dans le *China nova*, que l'on appelle *quinovine* ou *acide quinovatique* (Hlasiwetz). Le *Remija cuprea* fournit une substance très voisine, la β *quinovine*. Ces tannins sont extraits en épuisant les écorces par l'alcool, distillant celui-ci et reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique étendu. Les alcaloïdes se dissolvent et la quinovine se précipite. On la purifie par dissolution dans un alcali et précipitation par un acide.

L'α quinovine est formée d'écailles cristallines insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et les alcalis. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. La β quinovine s'en distingue surtout parce qu'elle est plus soluble et qu'elle cristallise mieux. Toutes deux se décomposent sous l'action des acides étendus en acide quinovique et une matière sucrée, la quinovite :



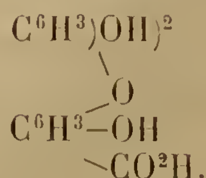
$$\underset{\text{Quinovine.}}{C^{38}H^{62}O^{11}} = \underset{\text{Acide quinovique.}}{C^{32}H^{48}O^{6}} + \underset{\text{Quinovite.}}{C^{6}H^{12}O^{4}} + H^{2}O$$

ACIDE MORINTANNIQUE.

923. — Le bois jaune contient plusieurs tannins qui sont : le morin, l'acide morintannique et la maclurine (Chevreul, Hlasiwetz). On peut les extraire de la façon suivante. La décoction de bois jaune fortement concentrée laisse déposer une combinaison calcique de morin. On la sépare, puis on épuise la solution par l'éther acétique tant que celui-ci se colore en jaune. On distille l'éther acétique, on dissout le résidu dans l'eau froide et on précipite par le chlorure de sodium en poudre. L'acide morintannique se dépose, tandis que la solution filtrée abandonne la maclurine par évaporation. On purifie ces différents précipités par cristallisations dans l'eau bouillante (Lœwe).

La *maclurine* forme de beaux cristaux jaunes ayant pour formule $C^{13}H^{10}O^{6}.H^{2}O$. Elle est assez soluble dans l'eau et est précipitée en vert par le chlorure ferrique. Elle précipite par l'acétate de plomb, l'albumine, la gélatine. Les acides la dédoublent

en acide protocatéchique et phloroglucine; aussi peut-on admettre la formule :



Le brome la convertit en un dérivé tribromé $C^{15}H^{7}Br^{3}O^{6},H^{2}O$.

L'*acide morintannique* $C^{15}H^{12}O^{7}$ est amorphe, brunâtre, il est très soluble dans l'eau. Sa solution précipite l'albumine, la gélatine, les alcaloïdes; l'acétate de plomb fournit un précipité blanc rougeâtre. Les sels de fer le colorent en brun. Lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100°, il brunit et devient insoluble dans l'eau.

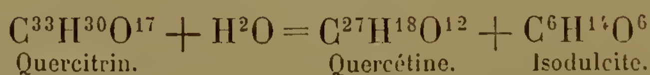
Le *morin*, séparé de la combinaison calcique que laisse déposer la décoction de bois jaune, cristallise de sa solution alcoolique en prismes jaunes, brillants, ayant pour formule $C^{15}H^{14}O^{9}$, perdant 2 molécules d'eau à 100°. Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans les alcalis.

QUERCITRIN.

924. — Le *quercitrin* est un tannin contenu dans l'écorce de quercitron (*Quercus tinctoria*), que l'on peut en retirer en épuisant cette écorce à plusieurs reprises par l'alcool à 85° bouillant, distillant l'alcool, reprenant le résidu par l'acide acétique et précipitant par l'acétate de plomb alcoolique. Le précipité, décomposé par l'hydrogène sulfuré, abandonne le quercitrin.

Ce corps cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 160°, très peu solubles dans l'eau, solubles dans les alcalis et dans l'alcool. Ses solutions s'oxydent aisément au contact de l'air. Le chlorure ferrique les colore en vert.

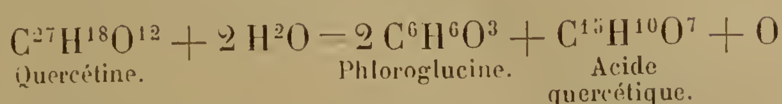
L'acide sulfurique dilué décompose le quercitrin en quercétine et isodulcite.



$$\underset{\text{Quercitrin.}}{C^{33}H^{30}O^{17}} + H^{2}O = \underset{\text{Quercétine.}}{C^{27}H^{18}O^{12}} + \underset{\text{Isodulcite.}}{C^{6}H^{14}O^{6}}$$

La *quercétine* fournie par ce dédoublement se rencontre encore dans un grand nombre de plantes dont elle forme la matière colorante jaune. Elle cristallise en petits prismes insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans les alcalis avec une coloration orangée. Ses solutions

se colorent en vert par le chlorure ferrique, en orangé par le chlorure d'étain. L'ébullition avec la potasse le dédouble en phloroglucine et acide quercétique :

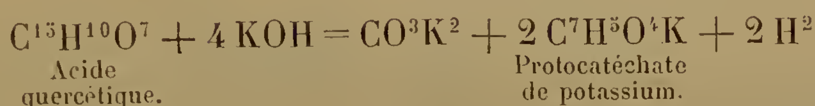


$$C^{27}H^{18}O^{12} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^6O^3 + C^{15}H^{10}O^7 + O$$

Quercétine. Phloroglucine. Acide quercétique.

L'acide quercétique cristallise en belles aiguilles soyeuses, faiblement acides, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude.

La fusion avec la potasse le transforme en acide protocatéchique :



$$C^{15}H^{10}O^7 + 4\,KOH = CO^3K^2 + 2\,C^7H^5O^4K + 2\,H^2$$

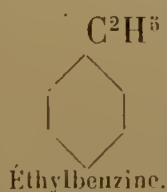
Acide quercétique. Protocatéchate de potassium.

En résumé le quercitrin donne donc comme produits de dédoublement l'isodulcite, la phloroglucine et l'acide protocatéchique.

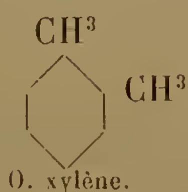
On a pendant longtemps employé le quercitron dans la teinture. On préfère aujourd'hui le transformer en quercétine dont le pouvoir tinctorial est plus grand et surtout dont la nuance est plus constante.

SÉRIE DU XYLÈNE.

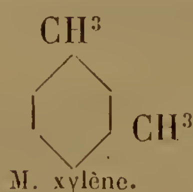
La benzine et son homologue supérieur, le toluène, ne pouvaient présenter d'isomères; au contraire les hydrocarbures aromatiques en C^8 peuvent exister sous quatre formes isomériques : l'éthylbenzine et les trois diméthylbenzines ou *xylènes*.



Éthylbenzine.



O. xylène.



M. xylène.

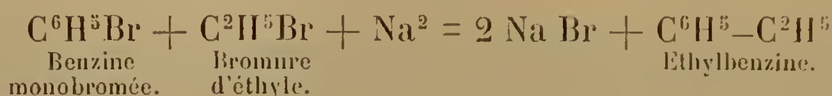


P. xylène.

Nous étudierons successivement chacun de ces hydrocarbures et les composés qui s'y rattachent; mais, tandis que l'éthylbenzine, dérivé monosubstitué de la benzine, aura une histoire semblable à celle du toluène, les xylènes qui sont déjà des dérivés bisubstitués présenteront des isoméries plus compliquées et pourront donner des composés plus complexes, notamment des aldéhydes et des acides bibasiques.

ÉTHYLBENZINE $C^6H^5—C^2H^5$.

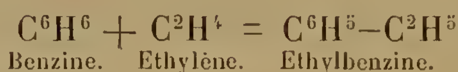
925. — L'éthylbenzine a été découverte par Fittig qui l'obtint par l'action du sodium sur un mélange de bromure d'éthyle et de benzine monobromée.



$$C^6H^5Br + C^2H^5Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^5-C^2H^5$$

Benzine monobromée. — Bromure d'éthyle. — Ethylbenzine.

On l'obtient plus aisément par l'action de l'éthylène ou mieux du chlorure d'éthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium (Friedel et Balsohn).

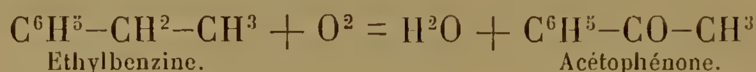


$$C^6H^6 + C^2H^4 = C^6H^5-C^2H^5$$

Benzine. — Ethylène. — Ethylbenzine.

L'éthylbenzine est alors mélangée de di et de triéthylbenzines dont il est facile de la séparer par fractionnement. C'est un liquide incolore, bouillant à 135°. Sa densité est 0,866 à 22°.

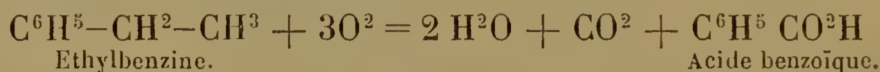
Une solution étendue d'acide chromique dans l'acide acétique la convertit en acétophénone :



$$C^6H^5-CH^2-CH^3 + O^2 = H^2O + C^6H^5-CO-CH^3$$

Ethylbenzine. — Acétophénone.

puis en acide benzoïque :



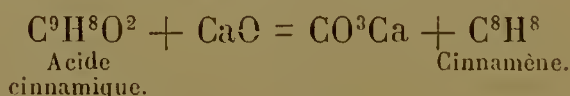
$$C^6H^5-CH^2-CH^3 + 3O^2 = 2\,H^2O + CO^2 + C^6H^5\,CO^2H$$

Ethylbenzine. — Acide benzoïque.

Si l'on emploie pour l'oxydation un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, cette dernière réaction s'effectue intégralement.

PHÉNYLÉTHYLÈNE $C^6H^5—CH=CH^2$.

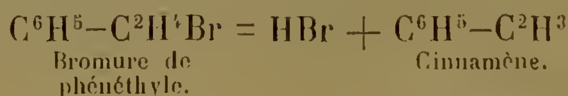
926. — Le phényléthylène a reçu également les noms de *cinnamène ou styrolène*. Il existe en petite quantité dans le styrax liquide, dans le goudron de houille. Il se produit par distillation de l'acide cinnamique avec la chaux :



$$C^9H^8O^2 + CaO = CO^3Ca + C^8H^8$$

Acide cinnamique. — Cinnamène.

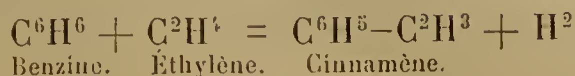
ainsi que par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de phénéthyle.



$$C^6H^5-C^2H^4Br = HBr + C^6H^5-C^2H^3$$

Bromure de phénéthyle. — Cinnamène.

Il prend encore naissance quand on chauffe la benzine avec de l'éthylène (Berthelot).

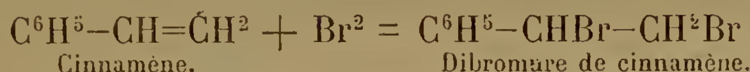


$$C^6H^6 + C^2H^4 = C^6H^5{-}C^2H^3 + H^2$$
Benzine. Éthylène. Cinnamène.

Pour le préparer, on laisse l'acide cinnamique en contact pendant plusieurs jours avec une solution saturée d'acide iodhydrique, puis on distille avec la soude.

C'est un liquide, d'une odeur aromatique, se polymérisant facilement. Il bout à 146°, est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il se combine directement avec le chlore et le brome. L'acide sulfurique le polymérise et le convertit en *métastyrolène*.

Il s'unit directement avec le chlore, le brome, l'hydrogène naissant, en donnant des composés saturés.



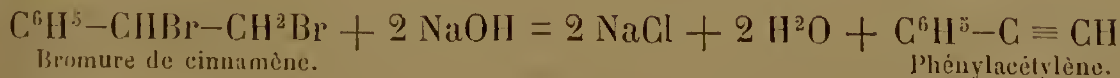
$$C^6H^5{-}CH{=}CH^2 + Br^2 = C^6H^5{-}CHBr{-}CH^2Br$$
Cinnamène. Dibromure de cinnamène.

Il se combine également avec les hydracides, quoique moins facilement.

On connaît ses dérivés de substitution, obtenus généralement non par action directe, mais par décomposition des acides cinnamiques substitués. L'*o. nitro cinnamène* est un liquide huileux, se prenant dans la glace en une masse cristalline fusible à + 12°, non distillable sans décomposition, mais passant avec la vapeur d'eau. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en bleu. Le *m. nitro cinnamène* $C^6H^4(AzO^2)_{(3)}C^2H^3_{(1)}$ est un liquide huileux, ressemblant au précédent, mais cristallisant seulement à — 5°. Le dérivé *para* cristallise en prismes fusibles à 29°, distillant avec la vapeur d'eau, peu solubles dans la ligroïne.

PHÉNYLACÉTYLÈNE $C^6H^5{-}C{\equiv}CH$.

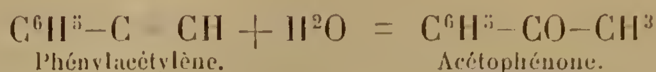
927. — Ce corps important a été obtenu par Glaser en chauffant à 120° un mélange de bromure de cinnamène et de soude alcoolique.



$$C^6H^5{-}CHBr{-}CH^2Br + 2\,NaOH = 2\,NaCl + 2\,H^2O + C^6H^5{-}C \equiv CH$$
Bromure de cinnamène. Phénylacétylène.

Il se forme également au moyen du chlorure $C^6H^5{-}CCl^2{-}CH^3$, obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétophénone (Friedel), et c'est le procédé le plus simple pour le préparer.

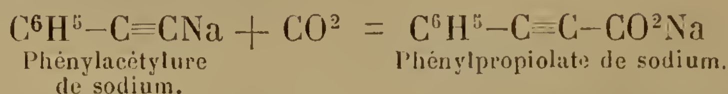
C'est un liquide incolore bouillant à 141°,6. Sa densité à 0° est 0,946. Il se combine directement avec 4 atomes de brome. L'acide sulfurique concentré le résinifie ; l'acide étendu le transforme en acétophénone.



$$C^6H^5{-}C{\equiv}CH + H^2O = C^6H^5{-}CO{-}CH^3$$

Phénylacétylène. Acétophénone.

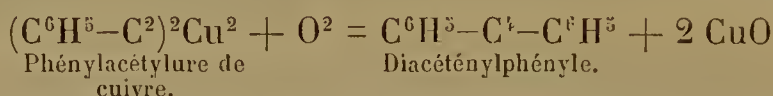
Comme l'acétylène, il peut donner des dérivés métalliques : le sodium le transforme en un composé $C^6H^5{-}C^2Na$, qui est une poudre blanche, s'unissant directement au gaz carbonique pour donner du phénylpropiolate de sodium.



$$C^6H^5{-}C{\equiv}CNa + CO^2 = C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}CO^2Na$$

Phénylacétylure de sodium. Phénylpropiolate de sodium.

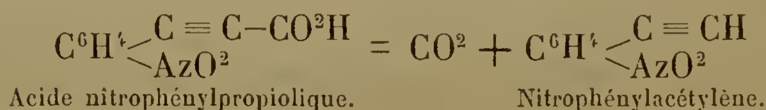
Le chlorure cuivreux ammoniacal précipite une solution alcoolique de phénylacétylène en donnant un précipité jaune, volumineux, détonant quand on le chauffe, ayant pour formule $(C^6H^5{-}C^2)^2Cu^2$. Il s'oxyde à l'air en donnant le diacétényIphényle.



$$(C^6H^5{-}C^2)^2Cu^2 + O^2 = C^6H^5{-}C^4{-}C^6H^5 + 2\,CuO$$

Phénylacétylure de cuivre. Diacéténylphényle.

On connaît les dérivés de substitution nitrés du phénylacétylène, que l'on obtient en chauffant les acides nitrophénylpropioliques avec de l'eau (Baeyer).



$$C^6H^4\!<\!{}^{C\equiv C-CO^2H}_{AzO^2} = CO^2 + C^6H^4\!<\!{}^{C\equiv CH}_{AzO^2}$$

Acide nitrophénylpropiolique. Nitrophénylacétylène.

Le *dérivé ortho cristallise* en aiguilles fusibles à 81°, distillables avec la vapeur d'eau, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. En solution alcoolique, il donne un précipité blanc jaune avec le nitrate d'argent, et rouge avec le chlorure cuivreux ammoniacal. Ce sel cuivreux s'oxyde très lentement à l'air. Le ferricyanure le convertit rapidement en solution alcaline en dinitrodiacétényle-phényle.

Le *dérivé paranitré* cristallise en fines aiguilles fusibles à 152°, volatiles avec la vapeur d'eau. Il est très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il précipite en rouge par le chlorure cuivreux ammoniacal, et ce précipité détone quand on le chauffe. L'acide chlorhydrique le décompose en régénérant le nitrophénylacétylène.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ÉTHYLBENZINE.

928. — L'éthylbenzine peut donner naissance à des dérivés de substitution soit dans le noyau, soit dans la chaîne latérale. L'acide sulfurique, l'acide azotique donnent uniquement des composés de la première sorte ; au contraire le chlore, le brome, se substituent soit à l'hydrogène du noyau, soit à celui de la chaîne latérale, et dans ce dernier cas, c'est le groupe CH^2 qui est attaqué de préférence.

Lorsque l'on traite la benzine monochlorée par l'éthylène en présence du chlorure d'aluminium, on obtient un mélange des trois éthylbenzines chlorées isomères, mélange qui ne peut être séparé par fractionnement. C'est le composé méta qui prédomine. C'est un liquide bouillant à 180°. Sa densité à 0° est 1,068.

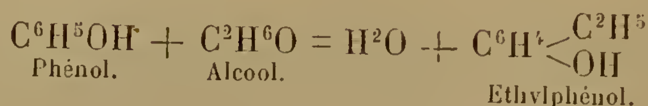
L'éthylène réagit de même sur la benzine p. dichlorée en donnant l'*o. m. dichloréthylbenzine* $C^6H^3(Cl^2)_{(2.5)}C^2H^5{}_{(1)}$ liquide bouillant à 213° (Istrati).

On obtient de même les autres éthylbenzines chlorées. La *pentachloréthylbenzine* $C^6Cl^5C^2H^5$ cristallise en tables fusibles à 85°, bouillant à 300°, solubles dans la benzine, peu solubles dans l'alcool.

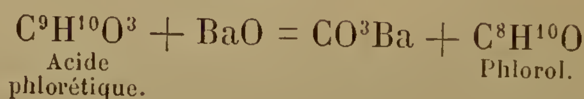
L'éthylbenzine se dissout dans l'acide azotique fumant; le liquide, additionné d'eau, précipite un mélange d'ortho et de paranitroéthylbenzines que l'on peut séparer par fractionnement (Beilstein et Kuhlberg). L'*orthonitroéthylbenzine* $C^6H^4(AzO^2)_{(2)}C^2H^5{}_{(1)}$ est liquide et bout à 227°. Elle n'est pas oxydée par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique. La *paranitroéthylbenzine* est également liquide et bout à 245°. Le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique la convertit en acide p. nitro benzoïque. Par réduction, elles fournissent les amido éthylbenzines que l'on prépare de la façon suivante : La nitroéthylbenzine brute est réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique et le mélange des deux amidoéthylbenzines est additionné d'anhydride acétique; puis on purifie les composés acétylés par cristallisations dans l'eau bouillante. Le dérivé para se dépose le premier, et le dérivé ortho se sépare quand on concentre les eaux-mères. Les dérivés acétylés sont ensuite décomposés par l'acide chlorhydrique. L'*orthoamidoéthylbenzine* $C^6H^4(AzH^2)_{(2)}C^2H^5{}_{(1)}$ est liquide et ne se congèle pas à — 10°. Elle bout à 210°. L'acide arsénique la trans-

forme à chaud en une matière colorante violette. Son dérivé acétylé fond à 110-112°. La *paramidoéthylbenzine* $C^6H^4(AzH^2)_{(4)}C^2H^5_{(1)}$ est également liquide et bout à 213°. Son dérivé acétylé fond à 94° (Saucksch).

Les *éthylphénols* $C^6H^4(OH)C^2H^5$ s'obtiennent en traitant les acides éthylbenzine sulfoniques par la potasse fondante. On les obtient également en chauffant à 180° un mélange d'alcool, de phénol et de chlorure de zinc.


$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5OH} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = H^2O + \underset{\text{Ethylphénol.}}{C^6H^4\begin{matrix}<C^2H^5\\ <OH\end{matrix}}$$

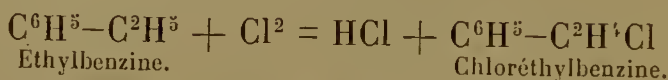
L'*o. éthylphénol*, ou *phlorol*, s'obtient encore par distillation sèche du phlorétate de baryum.


$$\underset{\text{Acide phlorétique.}}{C^9H^{10}O^3} + BaO = CO^3Ba + \underset{\text{Phlorol.}}{C^8H^{10}O}$$

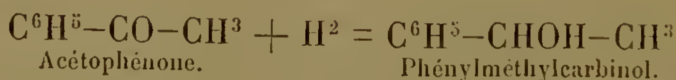
C'est un liquide, ne cristallisant pas à — 18°, bouillant à 208°, se colorant en vert par le chlorure ferrique. Il donne de l'acide salicylique par fusion avec la potasse. Le *p. éthylphénol* cristallise en longues aiguilles fusibles à 47°, bouillant à 214°. Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Le chlorure ferrique le colore en bleu.

ALCOOLS PHÉNYLÉTHYLIQUES.

929. — On connaît deux alcools dérivant de l'éthylbenzine. Tous deux peuvent se préparer en traitant l'éthylbenzine par le chlore à la température de l'ébullition :

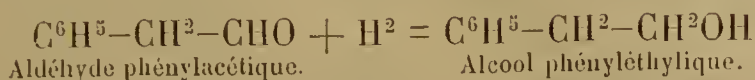

$$\underset{\text{Ethylbenzine.}}{C^6H^5{-}C^2H^5} + Cl^2 = HCl + \underset{\text{Chloréthylbenzine.}}{C^6H^5{-}C^2H^4Cl}$$

puis saponifiant par l'acétate de sodium, puis la potasse, les dérivés monochlorés ainsi obtenus. On obtient plus aisément l'alcool secondaire, en hydrogénant l'acétophénone par l'amalgame de sodium.


$$\underset{\text{Acétophénone.}}{C^6H^5{-}CO{-}CH^3} + H^2 = \underset{\text{Phénylméthylcarbinol.}}{C^6H^5{-}CHOH{-}CH^3}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 202°, ayant une densité à 0° de 1,01. Son *éther chlorhydrique* bout à 194°; son *acétate* à 213-216°, mais en se décomposant partiellement en acide acétique et cinnamène.

L'*alcool phényléthylique primaire* $C^6H^5-CH^2-CH^2OH$ se prépare en hydrogénant l'aldéhyde phénylacétique au moyen de l'amalgame de sodium.

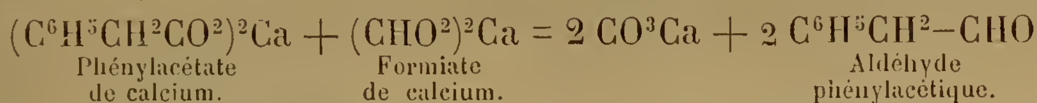


$$C^6H^5-CH^2-CHO + H^2 = C^6H^5-CH^2-CH^2OH$$

Aldéhyde phénylacétique. — Alcool phényléthylique.

C'est un liquide incolore, bouillant à 212°. Sa densité à 21° est 1,034. Son *chlorure* se prépare par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool phényléthylique, ou mieux par l'action du chlore sur la vapeur d'éthylbenzine; il bout à 200-204° en perdant de l'acide chlorhydrique et donnant du cinnamène. L'*éther acétique* bout à 224°.

L'*aldéhyde phénylacétique* $C^6H^5-CH^2-CHO$ s'obtient en chauffant un mélange de formiate et de phénylacétate de calcium (Cannizzaro).



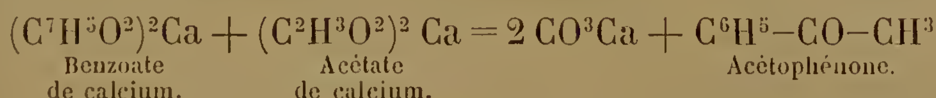
$$(C^6H^5CH^2CO^2)^2Ca + (CHO^2)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,C^6H^5CH^2-CHO$$

Phénylacétate de calcium. — Formiate de calcium. — Aldéhyde phénylacétique.

C'est un liquide incolore, visqueux, non distillable sans décomposition, se combinant au bisulfite de sodium.

ACÉTOPHÉNONE.

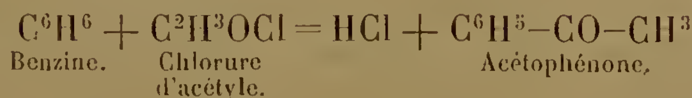
930. — L'acétone correspondant au phénylméthylcarbinol est connue sous le nom d'*acétophénone*. Elle a été découverte par M. Friedel dans la distillation sèche d'un mélange d'acétate et de benzoate de calcium.



$$(C^7H^5O^2)^2Ca + (C^2H^3O^2)^2\,Ca = 2\,CO^3Ca + C^6H^5-CO-CH^3$$

Benzoate de calcium. — Acétate de calcium. — Acétophénone.

Elle se produit également lorsque l'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium (M. Friedel et Crafts).



$$C^6H^6 + C^2H^3OCl = HCl + C^6H^5-CO-CH^3$$

Benzine. — Chlorure d'acétyle. — Acétophénone.

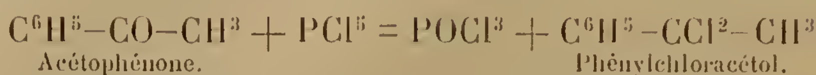
L'acétophénone cristallise en grandes lames fusibles à 15°, bouillant à 198°. Sa densité à + 15° est 1,032. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. L'hydrogénation la convertit en phénylméthylcarbinol; les oxydants la dédoublent en acide carbonique et acide benzoïque (Popoff).



$$C^6H^5-CO-CH^3 + 2\,O^2 = C^6H^5-CO^2H + CO^2 + H^2O$$

Acétophénone. — Acide benzoïque.

Le perchlorure de phosphore y remplace un atome d'oxygène par deux atomes de chlore.



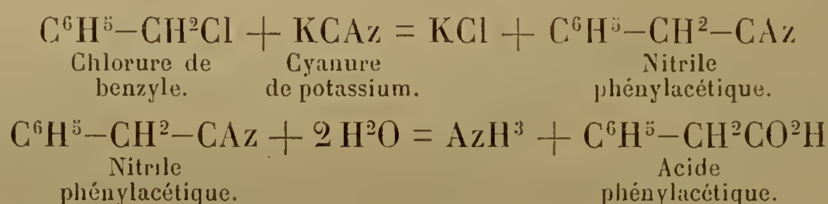
$$C^6H^5{-}CO{-}CH^3 + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^5{-}CCl^2{-}CH^3$$

Acétophénone. Phénylchloracétol.

La dichloréthylbenzine ou *phénylchloracétol* ainsi obtenue est liquide. La potasse alcoolique la détruit avec formation de phénylacétylène.

ACIDE PHÉNYLACÉTIQUE $C^6H^5{-}CH^2{-}CO^2H$

931. — Le chlorure de benzyle décompose à chaud le cyanure de potassium en donnant le nitrile phénylacétique que l'on peut saponifier par ébullition avec la potasse ou l'acide chlorhydrique dilué (Canizzaro).



$$C^6H^5{-}CH^2Cl + KCAz = KCl + C^6H^5{-}CH^2{-}CAz$$

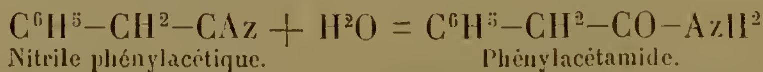
Chlorure de benzyle. Cyanure de potassium. Nitrile phénylacétique.

$$C^6H^5{-}CH^2{-}CAz + 2\,H^2O = AzH^3 + C^6H^5{-}CH^2CO^2H$$

Nitrile phénylacétique. Acide phénylacétique.

On chauffe pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant du chlorure de benzyle avec une solution alcoolique de cyanure de potassium. Après refroidissement, on sépare le chlorure de potassium, on distille la majeure partie de l'alcool et on ajoute de l'eau au résidu; le nitrile phénylacétique vient surnager. On le fait bouillir avec de la potasse alcoolique tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, puis on distille l'alcool, on dissout le résidu dans l'eau, et on précipite l'acide phénylacétique au moyen de l'acide chlorhydrique. Enfin on le purifie par distillation dans le vide et cristallisation dans l'eau bouillante.

Il se dépose en lamelles minces, fusibles à 76°, bouillant à 265°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante. Il forme des sels très solubles et cristallisant mal. Son *éther méthylique* bout à 220°; l'*éther éthylique*, à 226°. La *phénylacétamide* $C^6H^5{-}CH^2{-}COAzH^2$ se prépare en faisant réagir l'ammoniaque sur ces éthers, ou en chauffant avec de l'eau le nitrile phénylacétique.



$$C^6H^5{-}CH^2{-}CAz + H^2O = C^6H^5{-}CH^2{-}CO{-}AzH^2$$

Nitrile phénylacétique. Phénylacétamide.

Elle cristallise en prismes fusibles à 154-155°, bouillant à 181°.

Le *phénylacétonitrile* ou *cyanure de benzyle* $C^6H^5CH^2{-}CAz$ forme la majeure partie de l'essence de capucine et de cresson. Nous

avons indiqué plus haut sa préparation synthétique. C'est un liquide incolore, bouillant à 232°. Sa densité à 18° est 1,01.

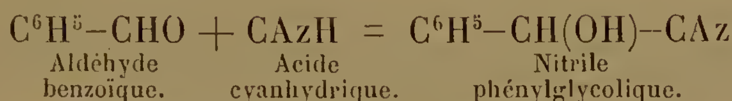
L'acide phénylacétique donne naissance à des produits de substitution quand on le traite par divers réactifs. On obtient à la fois des isomères appartenant à l'ortho et à la parasérie, ces derniers en plus grande quantité.

L'*acide p. bromophénylacétique* $C^6H^4Br_{(4)}CH^2CO^2H_{(1)}$ s'obtient par l'action à froid du brome sur l'acide phénylacétique. Il cristallise en prismes fusibles à 115°. L'acide *ortho bromé* fond à 102°.

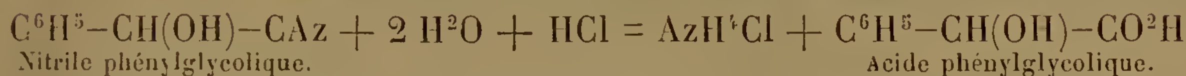
L'acide *o. nitrophénylacétique* fond à 137°; l'oxydation le convertit en acide o. nitrobenzoïque. Le *dérivé para* se prépare en dissolvant à froid l'acide phénylacétique dans l'acide azotique fumant. Le produit de la réaction, additionné d'eau, précipite l'acide para, tandis que le composé ortho, plus soluble, reste dans les eaux mères. L'acide p. nitrophénylacétique fond à 151°. Son éther méthylique fond à 54°.

ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE $C^6H^5—CHOH—CO^2H$

932. — L'aldéhyde benzoïque chauffée longtemps au réfrigérant ascendant avec l'acide cyanhydrique donne naissance à l'acide phénylglycolique.



$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5-CHO} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} = \underset{\text{Nitrile phénylglycolique.}}{C^6H^5-CH(OH)-CAz}$$

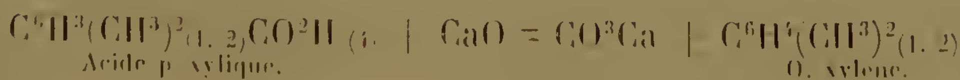


$$\underset{\text{Nitrile phénylglycolique.}}{C^6H^5-CH(OH)-CAz} + 2\,H^2O + HCl = AzH^4Cl + \underset{\text{Acide phénylglycolique.}}{C^6H^5-CH(OH)-CO^2H}$$

Cet acide cristallise en tables fusibles à 115°, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, se décomposant sans distiller. Les réducteurs le convertissent en acide phénylacétique; les oxydants le transforment en acide benzoïque. Chauffé avec l'acide bromhydrique concentré, il fournit un éther bromhydrique $C^6H^5-CHBr-CO^2H$ en tables orthorhombiques fusibles à 83°.

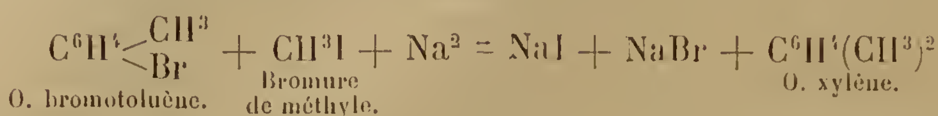
ORTHOXYLÈNE $C^6H^4<^{CH^3}_{CH^3}$

933. — L'orthoxylène ou o. diméthylbenzine a été obtenu par Bieber et Fittig dans la calcination de l'acide paraxylique avec la chaux.



$$\underset{\text{Acide p. xylique.}}{C^6H^3(CH^3)^2_{(1.\,2)}CO^2H_{(4)}} + CaO = CO^3Ca + \underset{\text{O. xylène.}}{C^6H^4(CH^3)^2_{(1.\,2)}}$$

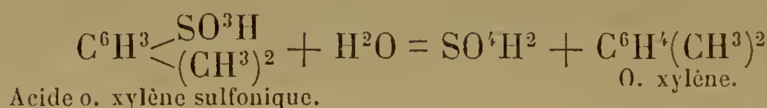
Il se produit également quand on traite l'o. bromotoluène par l'iodure de méthyle et le sodium.



$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{Br} + CH^3I + Na^2 = NaI + NaBr + C^6H^4(CH^3)^2$$

O. bromotoluène. — Bromure de méthyle. — O. xylène.

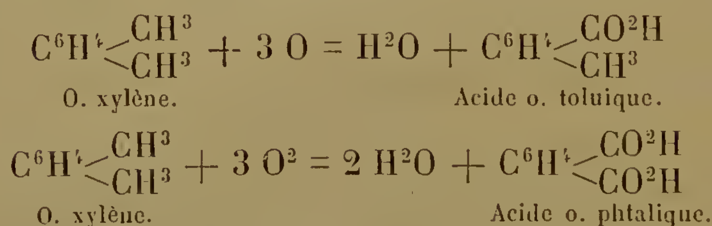
Enfin il existe à côté de ses deux isomères dans le xylène du goudron de houille, et surtout dans le xylène obtenu en faisant réagir le chlorure de méthyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium. On peut le séparer de ses deux isomères de la façon suivante : l'hydrocarbure est agité à plusieurs reprises avec l'acide sulfurique ordinaire qui dissout facilement les isomères ortho et méta, et n'attaque que très difficilement le paraxylène. La solution sulfurique est étendue d'eau, saturée par le carbonate de baryum, filtrée et précipitée par le carbonate de sodium. L'évaporation de la solution fournit des cristaux bien nets d'o. xylène sulfonate de sodium ; le sel méta se dépose en masses confusément cristallines quand on concentre les eaux-mères. L'o. xylène sulfonate purifié par plusieurs cristallisations est décomposé par l'acide chlorhydrique à 200° (Jacobsen).



$$C^6H^3{<}^{SO^3H}_{(CH^3)^2} + H^2O = SO^4H^2 + C^6H^4(CH^3)^2$$

Acide o. xylène sulfonique. — O. xylène.

L'o. xylène est un liquide incolore, d'odeur aromatique, se solidifiant à —28°, bouillant à 142°. L'acide azotique étendu le convertit en acide o. toluique, puis en acide o. phtalique.



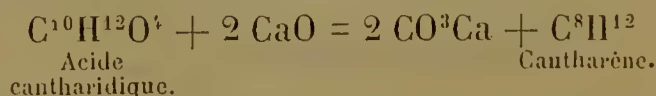
$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{CH^3} + 3\,O = H^2O + C^6H^4{<}^{CO^2H}_{CH^3}$$

O. xylène. — Acide o. toluique.

$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{CH^3} + 3\,O^2 = 2\,H^2O + C^6H^4{<}^{CO^2H}_{CO^2H}$$

O. xylène. — Acide o. phtalique.

A l'o. xylène, il faut rattacher son produit d'hydrogénation, le dihydro o. xylène ou *cantharène* que l'on obtient en chauffant l'acide cantharidique avec de la chaux.



$$C^{10}H^{12}O^4 + 2\,CaO = 2\,CO^3Ca + C^8H^{12}$$

Acide cantharidique. — Cantharène.

C'est un liquide bouillant à 134° ; l'oxydation le transforme comme l'o. xylène en acide o. toluique et acide phtalique.

Comme l'essence de térébenthine, il absorbe le gaz chlorhydrique en donnant un chlorhydrate cristallisé.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'O. XYLÈNE.

934. — L'o. xylène absorbe le chlore à froid en présence de l'iode et donne deux dérivés dichlorés isomériques. Le *chloroxylène* $C^6H^3(CH^3)^2_{(1, 2)}Cl^{(3)}$ est liquide et bout à 189°. Son isomère $C^6H^3(CH^3)^2_{(1, 2)}Cl_{(4)}$ est liquide et bout à 191°,5. Il se produit en même temps un *dichloroxylène* $C^6H^2Cl^2(CH^3)^2$ fusible à + 3°, bouillant à 227° ; un *trichloroxylène* $C^6HCl^3(CH^3)^2$ en longues aiguilles fusibles à 93°, bouillant à 265° et un *tétrachloroxylène* $C^6Cl^4(CH^3)^2$ fusible à 215°.

L'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur l'o. xylène donne naissance aux deux *nitro o. xylènes* possibles. Le plus abondant $C^6H^3(AzO^2)_{(3)}(CH^3)^2_{(1, 2)}$ est liquide. On l'obtient en quantité d'autant plus grande que l'on met plus d'acide sulfurique dans le mélange (Jacobsen). Il bout à 250° sous une pression de 739^mm^. Sa densité à 15° est 1,147.

La réduction de ce nitro o. xylène par le fer et l'acide acétique fournit une o. xylidine $C^6H^3(CH^3)^2_{(1, 2)}AzH^2_{(3)}$ que l'on purifie en la transformant en dérivé acétylé, puis faisant cristalliser celui-ci dans la benzine jusqu'à point de fusion constant, et le saponifiant par l'acide chlorhydrique. Cette xylidine est liquide. Elle bout à 223°. Son dérivé acétylé fond à 135°. Sa solution aqueuse ne se colore pas par le chlorure de chaux. Le chlorure ferrique la colore en violet. Son *chlorhydrate* $C^8H^{11}Az,HCl$ forme des aiguilles blanches très solubles, sublimables.

Le second *nitro o. xylène* $C^6H^3(AzO^2)_4(CH^3)^2_{(1, 2)}$ cristallise en aiguilles fusibles à 29°, bouillant à 258° en se décomposant légèrement ; il distille avec la vapeur d'eau. Par réduction au moyen du fer et de l'acide acétique, on obtient une *xylidine* peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, et qui cristallise en gros prismes fusibles à 49°, bouillant à 226°. Sa solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure de chaux. Elle forme un *chlorhydrate* $C^8H^{11}Az,HCl,H^2O$ en lamelles très solubles dans l'eau. L'*acétoxylide* correspondant $C^6H^3(CH^3)^2(AzHC^2H^3O)$ fond à 99°.

L'o. xylène se dissout facilement dans l'acide sulfurique ordinaire. Le liquide cristallise par addition d'eau en une masse radiée qui est l'acide $C^6H^3(CH^3)^2_{(1, 2)}SO^3H_{(4)}$ qu'il suffit d'essorer pour avoir parfaitement pur. Son *sel de baryum* $(C^8H^9SO^3)^2Ba,2H^2O$

forme de grandes lames nacrées incolores. Le *sel de sodium* $C^8H^9SO^3Na,5H^2O$ cristallise en prismes aplatis s'effleurissant à l'air. Son *chlorure* fond à 51° et son *amide* $C^8H^9SO^2.AzH^2$, à 144°.

On connaît les deux xylénols correspondants aux deux xylidines. Le premier $C^6H^3(OH)_{(3)}(CH^3)^2_{(1, 2)}$ a été obtenu en traitant par l'acide nitreux la xylidine correspondante. Il forme des aiguilles blanches, fusibles à 73°, qui se colorent en violet par le chlorure ferrique. Le *xylénol* $C^6H^3(OH)_{(4)}(CH^3)^2_{(1, 2)}$ se prépare en fondant avec la potasse l'acide o. xylène sulfonique. Il cristallise en aiguilles fusibles à 62°,5, bouillant à 225°.

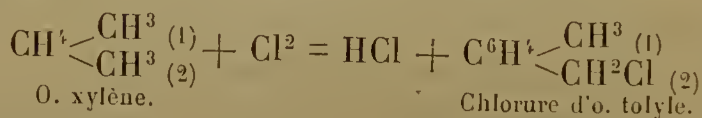
ORTHOXYLOQUINONE $C^6H^2O^2{}_{(3, 6)}(CH^3)^2{}_{(1, 2)}$.

Elle se produit lorsque l'on oxyde par l'acide chromique l'orthoxylidine $C^6H^3(CH^3)^2_{(1, 2)}AzH^2_{(3)}$ ou l'orthoxylène diamine dérivée de l'amidoazoorthoxylène. Elle constitue des aiguilles jaunes fusibles à 55°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Par hydrogénation, elle fournit une *hydroquinone* fondant, non sans décomposition, à 221°.

ACIDE O. TOLUIQUE $C^6H^4\begin{cases}CH^3 & (1)\\ CO^2H & (2)\end{cases}$

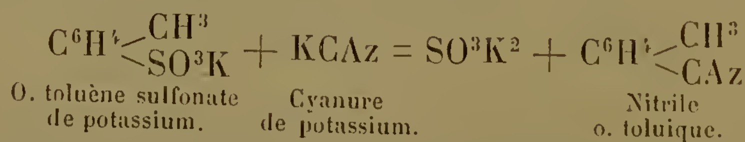
935. — L'alcool o. tolylique n'est pas connu, mais on connaît son chlorure obtenu dans l'action du chlore à chaud sur l'o. xylène.



$$\underset{\text{O. xylène.}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3 & (1)\\ CH^3 & (2)\end{cases}} + Cl^2 = HCl + \underset{\text{Chlorure d'o. tolyle.}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3 & (1)\\ CH^2Cl & (2)\end{cases}}$$

Le chlorure d'o. tolyle est un liquide bouillant à 197° (B. Raymann).

L'acide correspondant à cet alcool, ou *acide o. toluique*, se prépare en oxydant l'o. xylène. On l'obtient plus aisément en chauffant l'acide o. toluène sulfonique avec du cyanure de potassium, et saponifiant par la potasse le nitrile o. toluique formé.



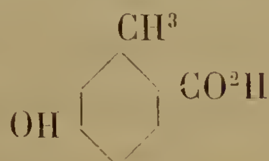
$$\underset{\text{O. toluène sulfonate de potassium.}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\ SO^3K\end{cases}} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{KCAz} = SO^3K^2 + \underset{\text{Nitrile o. toluique.}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\ CAz\end{cases}}$$

Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 102°. L'oxydation par l'acide chromique ou l'acide azotique dilué le détruit sans donner d'acide o. phtalique; au contraire, le permanganate en

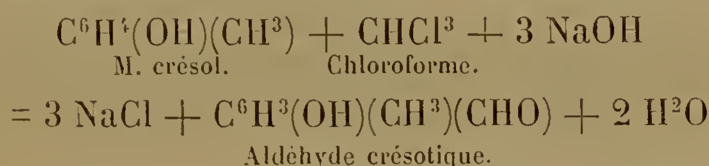
solution alcaline le transforme en acide o. phtalique. Le sel de baryum cristallise en aiguilles très solubles.

ACIDES OXYTOLUIQUES.

Parmi les 4 acides *oxytoluiques* ou *crésotiques* possibles, un seul est connu avec certitude, c'est l'acide *m. homo p. oxybenzoïque.*



L'aldéhyde de cet acide s'obtient en chauffant une solution sodique de m. crésol avec du chloroforme (Tiemann et Schotten).

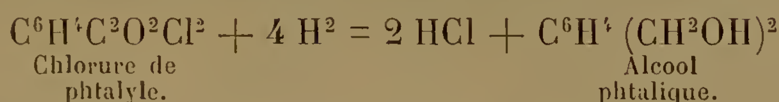


$$C^6H^4(OH)(CH^3) + CHCl^3 + 3\ NaOH$$
M. crésol. Chloroforme.
$$= 3\ NaCl + C^6H^3(OH)(CH^3)(CHO) + 2\ H^2O$$
Aldéhyde crésotique.

Elle cristallise en lamelles incolores, fusibles à 110°, se colorant en rose par le chlorure ferrique. L'oxydation la transforme en acide *m. homo p. oxybenzoïque* qui cristallise en petites aiguilles blanches.

ALCOOL PHTALIQUE $C^6H^4<^{CH^2OH}_{CH^2OH}$

La réduction du chlorure de phtalyle au moyen de l'amalgame de sodium fournit l'alcool correspondant.



$$C^6H^4C^2O^2Cl^2 + 4\ H^2 = 2\ HCl + C^6H^4\ (CH^2OH)^2$$
Chlorure de phtalyle. Alcool phtalique.

Ce corps cristallise difficilement. Il fond à 56-62°, est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide iodhydrique le réduit en o. xylène. Le permanganate le transforme en acide phtalique. Le chlorure d'acétyle l'éthérifie; l'*acétate* $C^6H^4(CH^2C^2H^3O^2)^2$ fond à 37°.

Si l'on opère la réduction du chlorure de phtalyle au moyen du magnésium ou du zinc et de l'acide sulfurique, on obtient le *phtalide* $C^6H^4<^{CH^2}_{CO}>O$ en prismes fusibles à 73°, peu solubles dans l'eau, se combinant avec le bisulfite de sodium.

ACIDE PHTALIQUE $C^6H^4<^{CO^2H}_{CO^2H}$

936. — Ce composé important a été découvert dans l'oxyda-

tion du tétrachlorure de naphtaline, par Laurent qui l'avait d'abord appelé acide naphtalique. On l'a obtenu par oxydation de l'alizarine, de la benzine, de l'o. xylène. Mais la naphtaline fournit toujours la matière première la plus commode et la plus économique pour la préparation de ce corps.

On prépare industriellement l'acide phtalique en oxydant, soit la naphtaline elle-même, soit son tétrachlorure. On dissout 12 p. de naphtaline dans 109 parties d'acide sulfurique à 66° B., et on y ajoute par petites portions 80 parties de bichromate de potassium. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute de l'eau bouillante qui détermine un abondant dégagement de gaz carbonique, on sature par du carbonate de sodium, on porte à l'ébullition un quart d'heure, et on filtre pour séparer l'oxyde de chrome. On ajoute à la solution un excès d'acide chlorhydrique, on filtre de nouveau, et on évapore. Il se dépose du sulfate et du chlorure de sodium, puis de l'acide phtalique.

Il est préférable de transformer d'abord la naphtaline en tétrachlorure, soit en dirigeant un courant de chlore dans la masse fondue, soit en la traitant par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium. Ce tétrachlorure est chauffé pendant très longtemps avec 4 ou 5 fois son poids d'acide azotique. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on ajoute une grande quantité d'eau, on fait bouillir et on filtre. Par refroidissement, il se dépose de l'acide phtalique, et on en obtient une nouvelle quantité en concentrant les eaux-mères.

Pour purifier l'acide brut, on le sublime, et comme l'action de la chaleur le convertit en anhydride, on redissout les cristaux dans l'eau par une ébullition prolongée, et on le fait cristalliser.

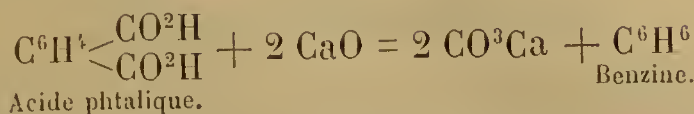
L'acide phtalique cristallise en tables clinorhombiques fusibles à 182°, en se dédoublant partiellement en anhydre. Ce dédoublement est complet à 230°.

$$\underset{\text{Acide phtalique.}}{C^6H^4{<}^{COOH}_{CO.OH}} = H^2O + \underset{\text{Anhydride phtalique.}}{C^6H^4{<}^{CO}_{CO}{>}O}$$

Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Chauffé à 300° avec la chaux, il se transforme en benzoate :

$$\underset{\text{Acide phtalique.}}{C^6H^4{<}^{CO^2H}_{CO^2H}} + CaO = CO^3Ca + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5{-}CO^2H}$$

A une température plus élevée, le dédoublement est plus complet et on obtient de la benzine.



L'acide phtalique est un acide bibasique. Il peut donc former des sels neutres et des sels acides. Le *phtalate acide d'ammonium* $C^8H^5O^4(AzH^4)$ cristallise en tables hexagonales, solubles dans l'eau, se décomposant par la chaleur en donnant la phtalimide $C^8H^5AzO^2$.

Le *sel de baryum* est anhydre, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

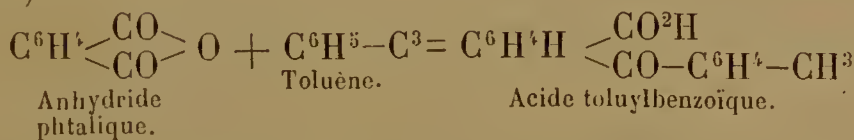
Le *phtalate d'éthyle* $C^8H^4O^4(C^2H^5)^2$ est une huile épaisse, incolore, que l'on obtient en saturant de gaz chlorhydrique une solution alcoolique d'acide phtalique. Il bout à 288°.



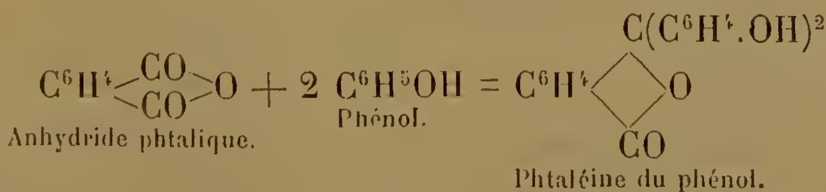
937. — Lorsque l'on chauffe lentement l'acide phtalique, il perd une molécule d'eau, et se transforme en anhydride. La même réaction a lieu quand on chauffe à 100° l'acide phtalique avec le chlorure d'acétyle, ainsi que par l'action de l'iode sur le phtalate d'argent.

Il se sublime en longues aiguilles orthorhombiques, fusibles à 127°, distillant à 275°. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther; une longue ébullition avec l'eau le convertit en acide phtalique.

En présence de chlorure d'aluminium, il réagit sur les hydrocarbures aromatiques, en donnant des acides acétoniques (Friedel et Crafts).



Avec les phénols mono ou polyatomiques, il fournit les phtaléines.



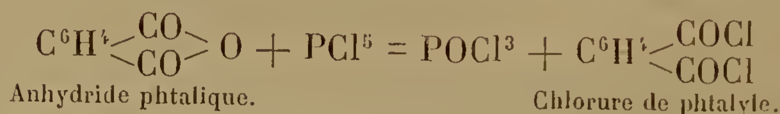
Ces phtaléines sont de belles matières colorantes qui se ratta-

chent au triphénylméthane et que nous étudierons avec ce composé.

CHLORURE DE PHTALYLE.

938. — Le chlorure de phtalyle s'obtient en chauffant l'anhydride phtalique pendant quelques heures avec du perchlorure de phosphore et un peu de trichlorure. On fractionne ensuite le liquide en recueillant ce qui passe au-dessus de 200°.

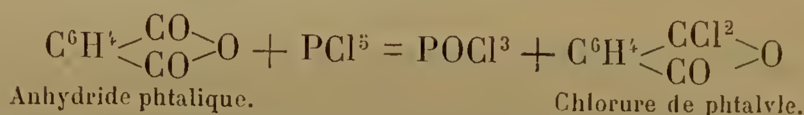
Il semblerait, par analogie avec la plupart des chlorures acides que l'on connaît, qu'il faudrait représenter la réaction par l'équation :



$$C^6H^4{<}^{CO}_{CO}{>}O + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^4{<}^{COCl}_{COCl}$$

Anhydride phtalique. Chlorure de phtalyle.

Cependant, cette réaction semble s'effectuer du moins en majeure partie de la façon suivante :



$$C^6H^4{<}^{CO}_{CO}{>}O + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^4{<}^{CCl^2}_{CO}{>}O$$

Anhydride phtalique. Chlorure de phtalyle.

En effet, la plupart des composés que l'on dérive du chlorure de phtalyle sont dissymétriques ; de plus, si l'on chauffe le chlorure de phtalyle avec un excès de perchlorure de phosphore, on obtient deux chlorures $C^8H^4Cl^4O$, fondant l'un à 88°, l'autre à 47°. Ces deux chlorures régénèrent tous deux l'acide phtalique par l'action de la potasse ou de l'acide sulfurique. On doit donc leur attribuer les formules de constitution :



$$C^6H^4{<}^{CCl^2}_{CCl^2}{>}O \qquad C^6H^4{<}^{COCl}_{CCl^3}$$

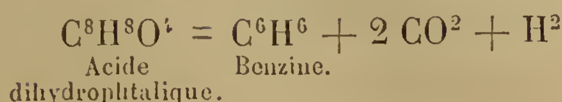
ce qui suppose que le chlorure de phtalyle brut est un mélange des deux chlorures dont nous avons écrit plus haut les formules.

Le chlorure de phtalyle est un liquide très réfringent, bouillant à 268°, se congelant à 0°. Il est très stable, et peut être chauffé avec de l'eau, ou même avec du carbonate de sodium sans altération.

ACIDE HYDROPHTALIQUE $C^6H^6(CO^2H)^2$

939. — L'acide o. phtalique peut fixer deux atomes d'hydrogène en se convertissant en acide *dihydrophtalique*. Celui-ci cristallise en tables brillantes, fusibles au-dessus de 200° en donnant de l'eau et l'anhydride hydrophtalique. La chaux sodée

le dédouble en benzine, acide carbonique et hydrogène :

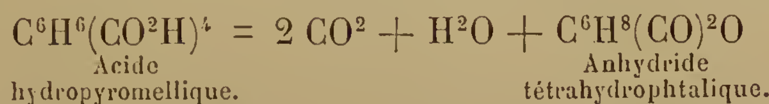


$$C^8H^8O^4 = C^6H^6 + 2\,CO^2 + H^2$$

Acide dihydrophtalique. Benzine.

Les oxydants le transforment en acide benzoïque,

L'acide *tétrahydrophtalique* $C^6H^8(CO^2H)^2$ s'obtient à l'état d'anhydride par la calcination de l'acide hydropyromellique.

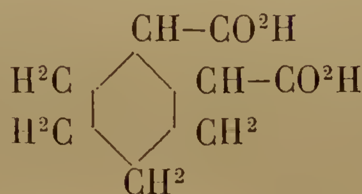


$$C^6H^6(CO^2H)^4 = 2\,CO^2 + H^2O + C^6H^8(CO)^2O$$

Acide hydropyromellique. Anhydride tétrahydrophtalique.

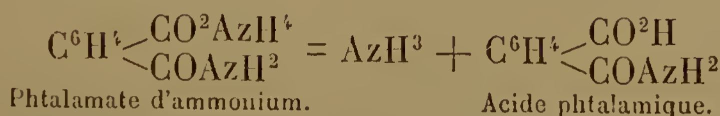
Il forme des lamelles fusibles à 96°, très solubles dans l'eau. Lorsque l'on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il se transforme en anhydride tétrahydrophtalique, qui cristallise en prismes fusibles à 68°.

Enfin, lorsque l'on chauffe à 230° avec l'acide iodhydrique concentré l'acide phtalique ou les acides hydrophtaliques, ils se convertissent en acide *tétrahydrophtalique*, cristallisé en prismes incolores, fusibles à 207°, peu solubles dans l'eau. Tous ces acides sont des produits d'addition de l'acide phtalique, et ne peuvent se former que par rupture des doubles liaisons du noyau aromatique. Ainsi l'acide hexahydrophtalique a pour formule :



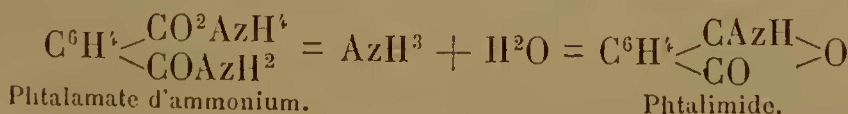
PHTALIMIDE.

940. — La phtalamide neutre semble ne pas pouvoir exister. Lorsque l'on dissout l'anhydride phtalique dans un excès d'ammoniaque et que l'on évapore, on obtient du phtalamate d'ammonium, qui se décompose par ébullition avec l'eau en acide phtalamique et phtalimide (Laurent) :



$$C^6H^4{<}^{CO^2AzH^4}_{COAzH^2} = AzH^3 + C^6H^4{<}^{CO^2H}_{COAzH^2}$$

Phtalamate d'ammonium. Acide phtalamique.



$$C^6H^4{<}^{CO^2AzH^4}_{COAzH^2} = AzH^3 + H^2O = C^6H^4{<}^{CAzH}_{CO}{>}O$$

Phtalamate d'ammonium. Phtalimide.

L'acide phtalamique forme de longues aiguilles blanches solubles dans l'eau en lui communiquant une légère réaction acide, susceptible de former des sels. Il perd facilement une molécule

d'eau et se convertit en *phtalimide*, qui représente son anhydride. Celle-ci se sublime en paillettes légères, fusibles à 238°, presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout dans les alcalis et peut en être précipitée par les acides. Elle fournit une combinaison potassique :



On obtient l'*éthylphtalimide* en dissolvant l'anhydride phtalique dans l'éthylamine, évaporant, et sublimant le résidu. Elle forme de longues aiguilles blanches fusibles à 78°, bouillant à 276°.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE PHTALIQUE.

941. — Les dérivés de substitution de l'acide phtalique se préparent, soit au moyen de l'acide phtalique, par substitution directe, soit en oxydant les naphtalines substituées ou leurs tétrachlorures.

Le chlore n'agit que très diffcilement sur l'acide phtalique, et le brome n'agit qu'à la température de 170°. On connaît un *acide dichlorophtalique* $C^6H^2Cl^2(CO^2H)^2$ en petits prismes jaune clair fusibles à 183° ; un acide *trichlorophtalique* $C^6HCl^3(CO^2H)^2$ qui se convertit quand on le chauffe en un anhydride fusible à 157° ; enfin l'*acide tétrachlorophtalique* $C^6Cl^4(CO^2H)^2$ qui cristallise en tables épaisses, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 250° en se transformant en anhydride.

On connaît les deux acides nitrophtaliques possibles, mais on ne sait pas exactement quelle est leur constitution ; il est toutefois vraisemblable que l'acide α est l'acide (1, 2, 3) et l'acide β est l'acide (1, 2, 4).

L'*acide α nitrophtalique* $C^6H^3(AzO^2)(CO^2H)^2$ se produit en même temps que l'acide β par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur l'acide phtalique, mais on l'obtient plus facilement par l'oxydation de l'α nitronaphtaline. On dissout 1 p. de nitronaphtaline dans 7 p. d'anhydride acétique, et on ajoute 5 p. d'acide chromique. Il se produit une réaction violente. Lorsqu'elle est calmée, on étend d'eau pour séparer la majeure partie de la nitronaphtaline, on épuise par le chloroforme, on fait bouillir avec du carbonate de baryum et on filtre. Par refroidissement, le sel de baryum se dépose. L'acide libre cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 218°, peu solubles dans l'eau froide, plus

solubles dans l'eau chaude, insolubles dans le chloroforme.

L'*éther acide* $C^6H^3(AzO^2)CO^2H\ CO^2C^2H^5$ forme de longues aiguilles fusibles à 110°.

L'*éther neutre* $C^6H^3(AzO^2)\ (CO^2C^2H^5)^2$ cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 45°.

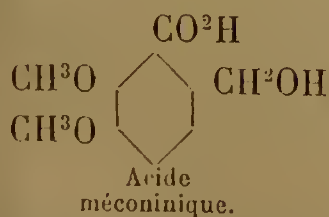
L'*acide β. nitrophtalique* se prépare en même temps que le précédent, en chauffant au bain-marie 50 grammes d'acide phtalique avec 75 grammes d'acide sulfurique et 75 grammes d'acide azotique fumant. Au bout de 2 heures, on laisse refroidir, et on précipite par 120 grammes d'eau. Le mélange des deux acides se dépose lentement. On épuise par l'éther qui dissout l'acide β avec un peu d'acide picrique, et laisse l'acide α. Pour purifier l'acide β, on le dissout dans l'alcool et on sature de gaz chlorhydrique. L'éther qui se forme est lavé à la soude, purifié par cristallisation et saponifié par la potasse alcoolique. L'acide β nitrophtalique cristallise en aiguilles renfermant une molécule d'eau de cristallisation; efflorescentes, fusibles à 161°. Il est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther. Son éther acide fond à 127°, son éther neutre à 34°.

L'*acide dinitrophtalique* $C^6H^2(AzO^2)^2(CO^2H)^2$, obtenu par oxydation de la β dinitronaphtaline au moyen de l'acide azotique étendu, cristallise en gros prismes très solubles dans l'eau, fusibles à 226°.

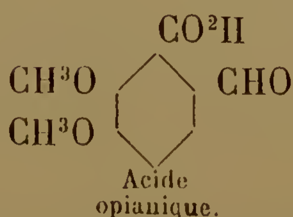
Les *acides amidophtaliques*, qui se formeraient par réduction des dérivés nitrés que nous venons de décrire, ne peuvent être isolés à cause de leur instabilité, mais on connaît quelques-uns de leurs dérivés, notamment leurs éthers. L'*éther α amidophtalique* est un liquide jaune, non distillable. L'*éther* β forme des prismes fusibles à 95°.

ACIDE MÉCONINIQUE.

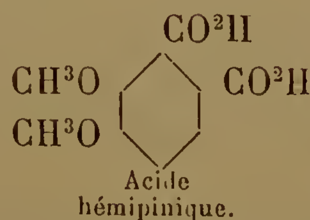
942. — Parmi les composés oxyphtaliques, les plus intéressants sont les acides méconinique, opianique et hémipinique qui sont les éthers diméthyliques d'acides dioxyphtaliques



Acide méconinique.



Acide opianique.

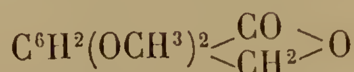


Acide hémipinique.

Chose singulière, ces acides ne peuvent pas perdre leurs deux groupes méthyle sous l'action de l'acide chlorhydrique iodhy-

drique ; un seul de ces deux groupes peut être remplacé, et encore, difficilement.

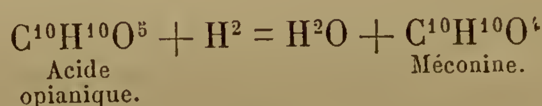
L'*acide méconinique* (1) $C^6H^2(OCH^3)^2<^{CH^2OH}_{CO^2H}$ n'est pas connu à l'état de liberté, mais seulement à l'état de sels ; lorsque l'on cherche à l'isoler, il s'élimine une molécule d'eau, et on obtient son anhydride, la *méconine :*



$$C^6H^2(OCH^3)^2<^{CO}_{CH^2}>O$$

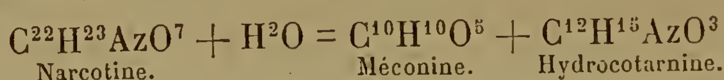
Inversement, on obtient les méconinates en dissolvant la méconine dans l'eau de baryte, et précipitant le méconinate de baryum ainsi obtenu par les chlorures des autres métaux. Le méconinate de baryum $(C^{10}H^{11}O^5)^2Ba$ cristallise en petits prismes soyeux.

La méconine s'obtient par réduction de l'acide opianique par l'amalgame de sodium.



$$\underset{\text{Acide opianique.}}{C^{10}H^{10}O^5} + H^2 = H^2O + \underset{\text{Méconine.}}{C^{10}H^{10}O^4}$$

Elle se produit également dans le dédoublement de la narcotine par hydratation (Mathiesen et Wrigt) :



$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{22}H^{23}AzO^7} + H^2O = \underset{\text{Méconine.}}{C^{10}H^{10}O^5} + \underset{\text{Hydrocotarnine.}}{C^{12}H^{15}AzO^3}$$

On peut la retirer des eaux mères de la préparation des alcaloïdes de l'opium où elle provient vraisemblablement du dédoublement de la narcotine. On opère de la façon suivante : l'extrait d'opium, précipité par le chlorure de calcium, est additionné d'ammoniaque ; on sépare les alcaloïdes qui se précipitent, puis on précipite par l'acétate de plomb, on enlève l'excès de plomb par l'acide sulfurique, et on concentre dans le vide. Il se dépose du chlorure d'ammonium et de narcéine ; les eaux mères, épuisées par l'éther, lui cèdent la méconine avec un peu de papavérine. On enlève celle-ci en agitant la solution éthérée avec l'acide chlorhydrique faible, et on distille l'éther qui laisse déposer la méconine (Anderson).

La méconine cristallise en prismes hexagonaux, fusibles à 98°, sublimables ; elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution précipite par le sous-acétate de plomb, mais non par

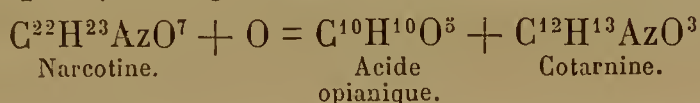
(1) Cet acide est habituellement désigné sous le nom d'acide méconique ; toutefois, comme ce même nom appartient à un acide de la série du furfurane (voir plus loin), nous avons cru devoir modifier le nom de l'un des deux pour éviter toute confusion.

l'acétate neutre. Quand on la fond avec la potasse, on obtient de l'acide protocatéchique.

Chauffée avec l'acide chlorhydrique ou l'acide iodhydrique concentré, elle perd un groupe méthyle et donne l'*acide méthylnorméconinique* $C^6H^2(OH)(OCH^3)(CH^2OH)(CO^2H)$, qui cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 125°, facilement solubles dans l'eau et l'alcool, mais non dans l'éther. La solution aqueuse donne une coloration bleue avec le chlorure ferrique.

ACIDE OPIANIQUE.

943. — L'acide opianique se forme dans l'oxydation de la narcotine au moyen d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique (Liebig et Wöhler).

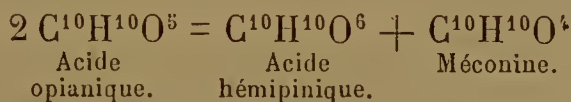


$$C^{22}H^{23}AzO^7 + O = C^{10}H^{10}O^5 + C^{12}H^{13}AzO^3$$

Narcotine. — Acide opianique. — Cotarnine.

On opère de la façon suivante : on dissout 100 grammes de narcotine dans 150 grammes d'acide sulfurique étendu de 1500 grammes d'eau, on porte à l'ébullition, et on ajoute rapidement 150 grammes de bioxyde de manganèse, et on filtre. Le liquide se remplit de cristaux d'acide opianique; on l'essore, on le dissout dans l'hypochlorite de sodium étendu, puis on le précipite par l'acide chlorhydrique.

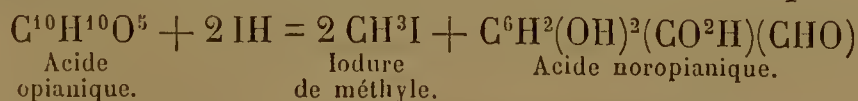
L'acide opianique cristallise en prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, il fond à 145°, puis perd de l'eau en se convertissant en une substance plus condensée. L'amalgame de sodium le transforme en méconine; les oxydants le font passer à l'état d'acide hémipinique; enfin, la potasse fondante donne à la fois ces deux réactions :



$$2\,C^{10}H^{10}O^5 = C^{10}H^{10}O^6 + C^{10}H^{10}O^4$$

Acide opianique. — Acide hémipinique. — Méconine.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique ou l'acide iodhydrique concentré, il perd successivement ses deux groupes méthyle en donnant l'acide méthylnoropianique et l'acide noropianique :



$$C^{10}H^{10}O^5 + 2\,IH = 2\,CH^3I + C^6H^2(OH)^2(CO^2H)(CHO)$$

Acide opianique. — Iodure de méthyle. — Acide noropianique.

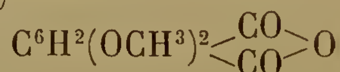
L'*acide noropianique* cristallise avec une molécule $\frac{1}{2}$ d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°. Il fond à 171°. Le chlorure ferrique le colore en bleu verdâtre. L'acide *méthylnoropianique*

$C^6H^2(OCH^3)(OH)(CO^2H)(CHO)$ cristallise en longs prismes fusibles à 140°, facilement solubles dans l'eau. Le chlorure ferrique le colore en bleu foncé.

ACIDE HÉMIPINIQUE.

944. — L'acide hémipinique prend naissance en même temps que l'acide opianique dans l'oxydation de la narcotine, et reste dans les eaux mères. Le procédé de préparation de cet acide qui donne les meilleurs rendements consiste à décomposer l'acide opianique par la potasse. Le résidu de cette décomposition est dissous dans l'eau et additionné d'acide chlorhydrique. On évapore de nouveau à sec, et on épuise par l'alcool qui dissout la méconine et l'acide hémipinique. On ajoute à la solution de l'ammoniaque, puis on distille l'alcool; la méconine se dépose: on précipite la solution ammoniacale par l'acétate de plomb, et on décompose par l'hydrogène sulfuré l'hémipinate de plomb qui se précipite.

L'acide hémipinique cristallise en prismes clinorhombiques renfermant de l'eau de cristallisation. Il fond à 180°, puis se sublime en lamelles. Il est plus soluble dans l'eau froide que l'acide opianique, facilement soluble dans l'alcool. Quand on le maintient quelque temps à son point de fusion, il perd de l'eau et se convertit en un anhydride :



$$C^6H^2(OCH^3)^2<{CO \atop CO}>O$$

qui cristallise en aiguilles fusibles à 167°.

L'acide hémipinique est bibasique. Son sel de baryum $C^{10}H^8O^6Ba$ cristallise en très fines aiguilles. Lorsque l'on le chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré, un des groupes méthyliques est éliminé, et l'on obtient l'acide *méthylnorhémipinique* $C^6H^2(OH)(OCH^3)(CO^2H)^2,2H^2O$, en prismes fusibles à 150°. Maintenus quelque temps à cette température, ils perdent leur eau de cristallisation et ne fondent plus qu'à 223°. Si l'on prolonge l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide hémipinique, on ne peut enlever le second groupe méthyle, mais on le décompose en acide isovanillique et acide protocatéchique.

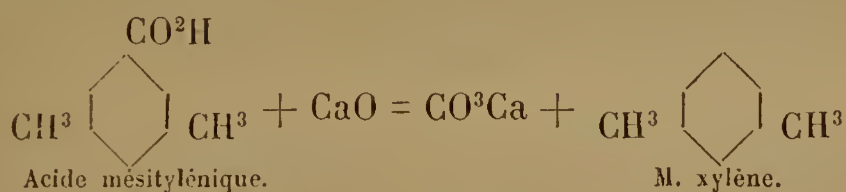


MÉTAXYLÈNE $C^6H^4<{CH^3 \ (3) \atop CH^3 \ (1)}$

945. — Le métaxylène forme la majeure partie du xylène du goudron de houille, où il est mélangé avec ses deux isomères : nous

avons indiqué à propos de l'o. xylène comment on préparait le m. xylène sulfonate de sodium, toujours mélangé d'un peu d'ortho et même de dérivé para. Ce sel saponifié par l'acide chlorhydrique à 170° fournit un métaxylène ne renfermant guère plus de 2 p. 100 de ses isomères. On le fait bouillir avec 2 p. d'acide nitrique étendu d'eau. L'o. et le p. xylène, plus oxydables, sont détruits les premiers. Au bout de 24 heures, on distille l'hydrocarbure non attaqué et on le soumet à un second traitement semblable, puis on le lave à l'ammoniaque faible, et on le fait bouillir avec l'étain et l'acide chlorhydrique, pour décomposer une petite quantité de composés nitrés qui avaient pris naissance. Enfin on le lave, on le sèche et on le distille (Gundelach).

On obtient encore le m. xylène pur en chauffant l'acide mésitylénique avec un excès de chaux, et cette réaction fixe sa constitution (Bieber et Fittig).

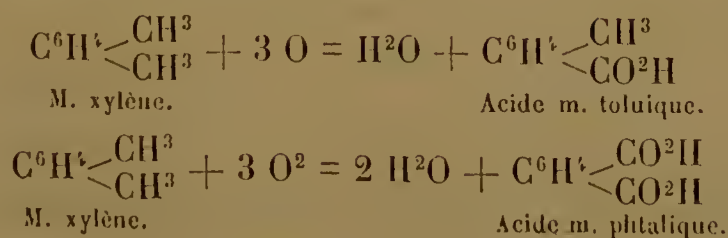


Acide mésitylénique. M. xylène.

Il se forme encore lorsque l'on fait réagir le chlorure de méthyle sur la benzine ou le toluène en présence de chlorure d'aluminium; mais on ne peut le préparer par l'action du sodium sur un mélange de m. bromotoluène et de bromure de méthyle (Wroblewsky).

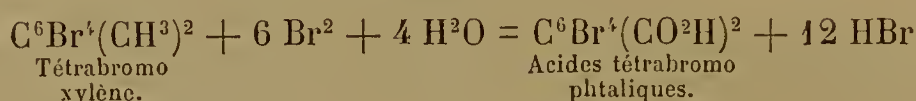
Le m. xylène est un liquide incolore, bouillant à 137-138°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il forme une combinaison cristallisée avec l'acide picrique. En faisant passer dans un tube rouge les vapeurs de xylène, on obtient, comme principaux produits de décomposition, de la benzine, du toluène, de la naphtaline et de l'anthracène.

Il est beaucoup moins oxydable que ses deux isomères; toutefois en tubes scellés à 130°, l'acide nitrique étendu de 2 volumes d'eau l'oxyde en donnant de l'acide m. toluique et de l'acide m. phtalique (Fittig et Welguth).



L'acide iodhydrique concentré le convertit à 280° en hexahydroxylène.

Dosage des xylènes. — Les xylènes commerciaux sont des mélanges des trois xylènes. On peut déterminer leurs proportions par la méthode suivante : on ajoute à l'hydrocarbure 10 fois son poids de brome et 1 fois son poids d'iode, et on abandonne le tout pendant 10 heures à la température ordinaire : on enlève l'excès de brome en l'agitant avec une solution étendue de potasse, on dessèche le produit bromé, et on le lave avec l'éther de pétrole jusqu'à ce que le produit extrait par le pétrole ait un point de fusion situé au-dessus de 240° (Ce lavage n'est nécessaire que si l'hydrocarbure contient de l'éthylbenzine). Les xylènes sont ainsi convertis en dérivés tétrabromés, très peu solubles à froid dans le pétrole. On sèche le produit solide ainsi obtenu, et on en chauffe 2 grammes avec 20 grammes de brome et 20 centimètres cubes d'eau pendant 5 heures à 167° (dans la vapeur de pseudocumène). Les xylènes bromés s'oxydent d'après l'équation :

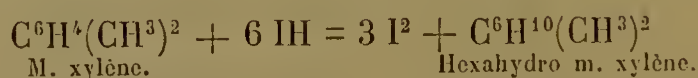


$$\underset{\text{Tétrabromo xylène.}}{C^6Br^4(CH^3)^2} + 6\,Br^2 + 4\,H^2O = \underset{\text{Acides tétrabromo phtaliques.}}{C^6Br^4(CO^2H)^2} + 12\,HBr$$

On évapore le produit d'oxydation, et on le dessèche à 160° pendant 2 à 3 heures. L'acide bromo o. phtalique est converti en anhydride, insoluble dans l'eau. On reprend le résidu par l'eau bouillante, et on pèse la partie insoluble. Pour séparer les acides méta et para, on ajoute à la solution aqueuse un petit excès de nitrate d'argent, on évapore à sec et on reprend par une solution bouillante renfermant par litre 3 à 4 grammes de nitrate d'argent et autant d'acide nitrique, qui ne dissout pas le sel para, et dissout le sel méta et le laisse déposer par refroidissement (Friedel et Crafts).

HYDROXYLÈNES.

946. — Le m. xylène peut, comme le composé ortho, donner naissance à des produits plus hydrogénés. Lorsque l'on chauffe le m. xylène avec de l'acide iodhydrique, on obtient l'*hexahydro m. xylène :*

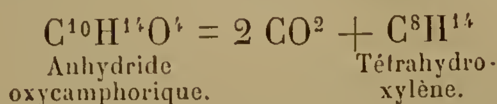


$$\underset{\text{M. xylène.}}{C^6H^4(CH^3)^2} + 6\,IH = 3\,I^2 + \underset{\text{Hexahydro m. xylène.}}{C^6H^{10}(CH^3)^2}$$

que l'on rencontre également dans le pétrole de Bakou. C'est un liquide bouillant à 118°. L'acide azotique concentré le dissout en

donnant du trinitro m. xylène. L'acide chromique l'oxyde complètement.

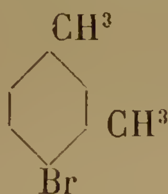
On connaît également un *tétrahydro m. xylène*, obtenu en chauffant à 180° avec de l'eau, l'acide oxycamphorique.

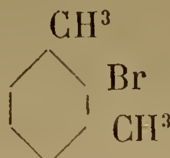


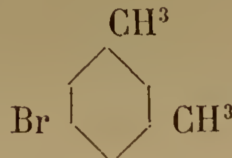
C'est un liquide bouillant à 119°. L'acide nitrique le transforme en trinitro m. xylène; l'acide chromique en acides m. toluique, m. phtalique et p. phtalique.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DU M. XYLÈNE.

947. — Les dérivés de substitution du m. xylène peuvent exister sous de nombreuses formes isomériques. Les corps monosubstitués présentent trois isomères.







Ces trois composés semblent se former simultanément; toutefois c'est l'isomère (1, 3, 4) qui prédomine dans le mélange.

De même parmi les bisubstitués, qui peuvent présenter quatre modifications isomériques, le composé (1, 3, 4, 6) se forme le plus facilement.

Monobromoxylènes. On obtient le xylène monobromé (1, 3, 4) en refroidissant le xylène, et l'additionnant peu à peu de la quantité théorique de brome et d'une trace d'iode. Au bout de quelques heures, on lave le produit à la potasse étendue puis à l'eau, on le sèche et on le rectifie. C'est un liquide incolore, bouillant à 204°, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther et la benzine. L'iodure d'éthyle et le sodium le convertissent en pseudocumène, ce qui fixe sa constitution.

Le *monobromoxylène* (1, 3, 5) s'obtient en réduisant la monobromo m. xylidine correspondante par l'acide nitreux et l'alcool. Il bout à 204°.

En présence d'un excès de brome, le m. xylène fournit un dérivé dibromé cristallisant en lamelles nacrées, fusibles à 69°, bouillant à 255°.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans du m. xylène additionné d'une trace d'iode, on obtient un *chlorométaxylène*

$C^6H^3Cl_{(4)}(CH^3)^2_{(1,3)}$ liquide bouillant à 186°, ne se solidifiant pas à − 20°, et un dichloroxylène, en grandes lames, fusibles à basse température, bouillant à 222°. Il se produit en même temps de petites quantités de trichloroxylène, en aiguilles fusibles à 150°, bouillant à 255°.

Le xylène se dissout facilement dans l'acide nitrique fumant, en donnant un mélange de deux isomères. On précipite la solution par l'eau, et on distille le liquide huileux dans un courant de vapeur d'eau. Le dinitroxylène qui a pu se former en même temps n'est pas volatil dans ces conditions, et peut être ainsi séparé.

L'α *nitroxylène* (1, 3, 4) s'obtient parfaitement pur en décomposant par l'acide azoteux et l'alcool la nitro m. xylidine fusible à 123°. C'est un liquide huileux, se prenant par le refroidissement en une masse cristalline fusible à + 2°, bouillant à 245°,5. Sa densité à 15° est 1,135. Il se décompose avec explosion lorsque l'on le surchauffe. Les réducteurs le convertissent en α xylidine.

Le β *nitroxylène* (1, 3, 5) s'obtient pur en traitant par l'acide nitreux et l'alcool la nitroxylidine fusible à 78°. Il cristallise en longues aiguilles aplaties, fusibles à 67°, bouillant à 255°. Par réduction, il donne la β *xylidine*.

Le dinitroxylène brut est un mélange de deux isomères que l'on peut séparer par cristallisations dans l'alcool. Le composé $C^6H^2(CH^3)^2_{(1,3)}(AzO^2)^2_{(2,4)}$ se forme en quantité d'autant plus grande qu'il y a plus d'acide sulfurique dans le mélange employé pour la nitration. Il cristallise en lamelles fusibles à 82°. Une réduction ménagée le transforme en nitroxylidine fusible à 78°. Son isomère $C^6H^2(CH^3)^2(AzO^2)^2_{(4,6)}$ cristallise en lamelles fusibles à 93°, moins solubles dans l'alcool et l'acide acétique que le précédent. Les réducteurs le convertissent en nitroxylidine fusible à 123°. Ces deux dinitroxylènes se dissolvent dans le mélange d'acides sulfurique et nitrique en donnant le trinitroxylène $C^6H(CH^3)^2(AzO^2)^3_{(2,4,6)}$ qui cristallise en prismes fusibles à 176°.

M. XYLIDINES $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.3)}(AzH^2)$

948. — Les trois m. xylidines sont connues. La plus importante ou α *xylidine* prend naissance par réduction de l'α. nitroxylène et peut être obtenue très pure, au moyen du nitroxylène préparé avec l'acide nitrique seul (dans ces conditions, il ne se forme pas de β. nitroxylène). Mais il est plus simple de la retirer

de la xylidine commerciale, en transformant celle-ci en chlorhydrate, le faisant cristalliser plusieurs fois, et transformant la xylidine en acétoxylide que l'on fait cristalliser jusqu'à ce qu'il fonde à 128°, puis saponifiant l'acétoxylide par l'acide chlorhydrique. C'est un liquide incolore, brunissant rapidement à l'air et finissant par se résinifier. Elle bout à 214°,7. L'acide acétique cristallisable la transforme à l'ébullition en acétoxylide fusible à 128°. La m. xylidine est peu soluble dans l'eau, et cependant cette solution bleuit le tournesol. Elle forme des sels bien cristallisés. Le *chlorhydrate* forme des lamelles renfermant une demi-molécule d'eau de cristallisation. Le *sulfate* $(C^8H^9AzH^2)^2SO^4H^2$, $4\frac{1}{2}H^2O$ cristallise en cubes.

L'α. m. xylidine est employée à la fabrication de matières colorantes connues sous le nom de *ponceau de xylidine*. C'est la seule des xylidines qui donne de telles matières colorantes.

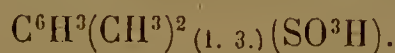
La β *xylidine* peut être préparée avec le β nitroxylène par l'action du fer et de l'acide acétique. On la purifie en la transformant en acétoxylide, et faisant cristalliser celui-ci jusqu'à ce que son point de fusion soit de 140°. Pour saponifier cet acétoxylide, il est nécessaire de le chauffer deux ou trois heures au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré. C'est un liquide, ne cristallisant pas à — 20°, bouillant à 221°,5. Son *chlorhydrate* cristallise en grandes lames clinorhombiques, facilement solubles dans l'eau; son *sulfate* $(C^8H^9AzH^2)^2SO^4H^2,H^2O$ forme de longues aiguilles blanches.

L'acéto β. m. xylide cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 140°,5.

La γ *xylidine* existe en petite quantité dans la xylidine commerciale et peut en être retirée par purification de son acétoxylide, On peut aussi la préparer pure avec le γ nitroxylène. C'est un liquide, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant, bouillant à 214°,5. Son acétoxylide fond à 76°,5. Son *chlorhydrate* forme des lames cristallines très solubles.

DÉRIVÉS SULFONÉS.

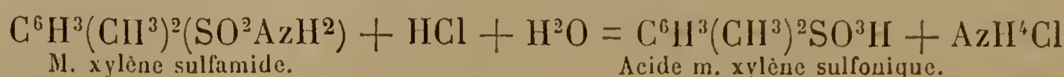
949. — On ne connaît que deux *acides métaxylène sulfonés*.



$$C^6H^3(CH^3)^2{}_{(1.\ 3.)}(SO^3H).$$

Ils se forment tous deux lorsque l'on dissout à chaud le xylène

dans l'acide sulfurique. On les sépare en les transformant en amides que l'on soumet à des cristallisations fractionnées dans l'alcool, ou mieux en ajoutant de l'eau et laissant refroidir. L'acide (1, 3, 4) cristallise, et l'acide (1, 2, 3) reste dans les eaux mères d'où on le retire à l'état d'amide. En tous cas, les amides traitées par l'acide chlorhydrique vers 140° :



$$C^6H^3(CH^3)^2(SO^2AzH^2) + HCl + H^2O = C^6H^3(CH^3)^2SO^3H + AzH^4Cl$$

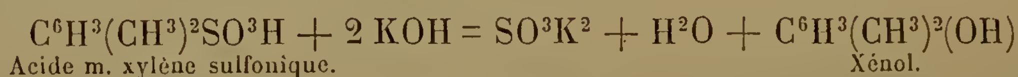
M. xylène sulfamide. Acide m. xylène sulfonique.

fournissent le sel ammoniacal que l'on transforme en sel barytique puis en acide.

L'acide (1, 2, 3) fournit une *amide* fondant à 95°,5. Traité par le cyanure de potassium, il donne un nitrile qui, saponifié, fournit un acide isomère des acides xylique et mésitylénique. Cette réaction indique sa constitution, celle des deux autres acides étant déjà connue. Fondu avec la potasse, il fournit le *métaxénol* (1, 2, 3).

L'acide 1, 3, 4 donne une *amide* fondant à 137°. Il cristallise en prismes volumineux moins solubles dans l'acide sulfurique étendu que dans l'eau; le cyanure de potassium le transforme en nitrile xylique.

On connaît les trois métaxénols prévus par la théorie. On obtient le *xénol* (1, 2, 3) par l'action de la potasse fondante sur le métaxylène-sulfonate de potasse.

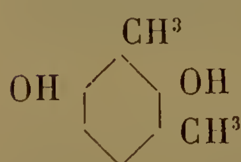


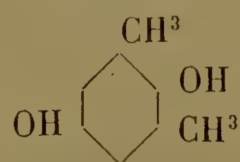
$$C^6H^3(CH^3)^2SO^3H + 2\,KOH = SO^3K^2 + H^2O + C^6H^3(CH^3)^2(OH)$$

Acide m. xylène sulfonique. Xénol.

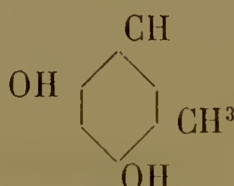
Il fond à 74°,5 et bout à 211°. Les deux autres s'obtiennent par l'action de l'acide azoteux sur la xylidine correspondante. Le *xénol* 1, 3, 4 qui a été obtenu également au moyen du dérivé sulfoné correspondant fond à 28° et bout à 216°,5. Son isomère (1, 3, 5) fond à 64° et bout à 229°. Il ne se colore pas par le chlorure ferrique.

On connaît trois des dioxymétaxylènes que la théorie prévoit.

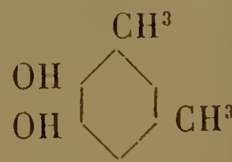




Xylohydroquinone.



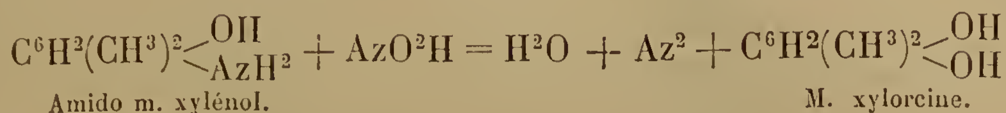
Xylorcine.



Le second et le troisième sont seuls déterminés avec certitude. La *m. xylohydroquinone* prend naissance par réduction de la xyloquinone au moyen de l'acide sulfureux. Elle fond à 148°. La

m. xyloquinone $C^6H^2(CH^3)^2_{(1,3)}(O^2)_{(2,5)}$ s'obtient dans l'oxydation de la m. xylidine au moyen du bichromate de potassium. Elle cristallise en beaux prismes jaunes fusibles à 73°.

La *m. xylorcine* se prépare en oxydant l'amido m. xylénol correspondant en solution sulfurique par l'acide nitreux.



$$C^6H^2(CH^3)^2 <^{OH}_{AzH^2} + AzO^2H = H^2O + Az^2 + C^6H^2(CH^3)^2 <^{OH}_{OH}$$

Amido m. xylénol. M. xylorcine.

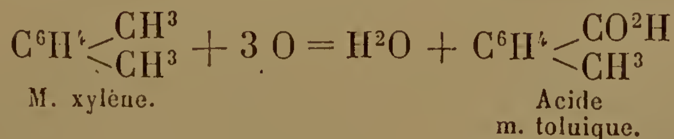
Elle forme des prismes monocliniques fusibles à 125°, bouillant à 275°, facilement solubles dans les alcalis. Sa solution ammoniacale ne s'altère pas à l'air.

COMPOSÉS MÉTATOLUIQUES.

950. — Tous les composés que nous venons d'étudier se rattachaient au m. xylène par substitution dans le noyau benzénique; nous allons étudier maintenant des isomères de ces composés où la substitution a lieu dans les chaînes latérales. Si un seul des groupes CH^3 est substitué, on a un composé m. toluique; si les deux groupes méthyliques sont substitués, c'est un composé m. phtalique qui prend naissance.

Le brome réagit sur le m. xylène bouillant, en donnant le *bromure de m. xylyle* $C^6H^4(CH^3)(CH^2Br)$, tandis qu'à froid la substitution avait lieu dans le noyau. Ce bromure, qui bout à 215°, traité par l'acétate de potassium, échange son brome contre un groupe C^2H^3O, et l'acétate formé fournit par saponification l'*alcool m. toluique* $C^6H^4(CH^3)_{(1)}(CH^2OH)_{(3)}$. Celui-ci est liquide et ne se solidifie pas à — 20°; il bout à 217°, et se dissout à froid dans 20 parties d'eau.

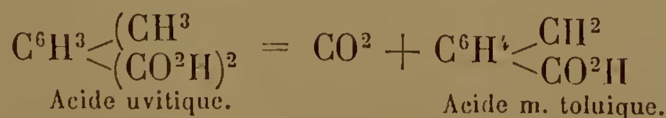
L'acide *m. toluique* $C^6H^4 <^{CH^3_{(1)}}_{CO^2H_{(3)}}$ prend naissance lorsque l'on oxyde à 120-130° le m. xylène par l'acide azotique étendu.



$$C^6H^4 <^{CH^3}_{CH^3} + 3O = H^2O + C^6H^4 <^{CO^2H}_{CH^3}$$

M. xylène. Acide m. toluique.

Le même acide se forme par décomposition de l'acide uvitique par la chaleur.



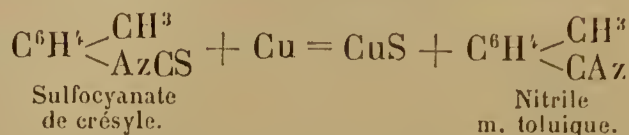
$$C^6H^3 <^{CH^3}_{(CO^2H)^2} = CO^2 + C^6H^4 <^{CH^3}_{CO^2H}$$

Acide uvitique. Acide m. toluique.

Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 110°,5, se sublimant

facilement et bouillant à 263° sans altération. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante. Son sel de calcium cristallise avec 3 molécules d'eau.

Le *nitrile m. toluique* peut être préparé en chauffant avec du cuivre en poudre le sulfocyanate de crésyle.



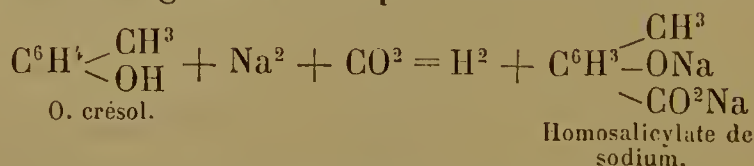
Il est liquide et bout à 215°. L'ébullition avec les acides dilués ou la potasse le convertit en acide m. toluique.

Lorsque l'on prépare l'acide m. toluique par oxydation du m. xylène au moyen de l'acide azotique, cet acide est toujours mélangé d'une petite quantité d'acides nitrés que l'on peut en séparer, soit par cristallisation de l'acide libre, soit par celle des sels de baryum.

L'*acide nitro m. toluique* $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(AzO^2)_{(5)}$ se dépose de sa solution alcoolique en prismes clinorhombiques fusibles à 219°. Son sel de baryum est très soluble dans l'eau froide. L'acide isomère $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(AzO^2)_{(2)}$ se forme simultanément; il fond à 182°. Son sel de baryum cristallise en petites aiguilles presque insolubles dans l'eau froide.

Les quatre acides oxy. m. toluiques $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(OH)_{(x)}$ prévus par la théorie sont connus; nous les indiquerons sommairement.

L'acide $(OH)_{(2)}$ s'obtient en chauffant l'o. crésol avec du sodium dans un courant de gaz carbonique.



Ce mode de formation, qui rappelle celui de l'acide salicylique, lui a valu le nom d'*acide o. homosalicylique*. Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 163°, volatiles avec la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau, et cependant sa solution aqueuse se colore en violet intense par le chlorure ferrique.

Son isomère, l'*acide m. homosalicylique* $(OH)_{(6)}$ se forme de même en partant du p. crésol. Il forme de longues aiguilles fusibles à 151°, se colorant également en violet intense par le chlorure ferrique.

L'*acide m. oxy. m. toluique* $(OH)_{(5)}$ prendrait vraisemblablement naissance de même au moyen du m. crésol. On l'obtient plus aisément par fusion avec la potasse de l'acide m. xylène sulfoné. Il cristallise en tables fusibles à 208°, se sublimant sans décomposition. Son dérivé trinitré $C^6(AzO^2)^3(CO^2H)(CH^3)(OH)$ ou *acide nitrocussique* se produit quand on fait bouillir le carmin de cochenille avec l'acide azotique. Il cristallise en lamelles incolores fusibles à 170°. Ses sels sont colorés en jaune.

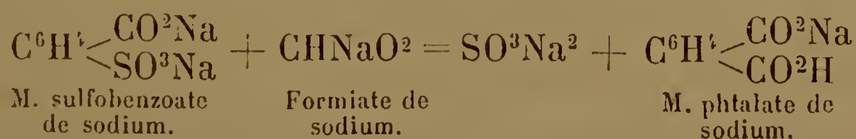
Enfin l'acide $(OH)_{(4)}$ fond à 172°.

Lorsque l'on chauffe avec du nitrate de plomb le chlorure ou le bromure de m. xylyle, on obtient l'aldéhyde m. toluique $C^6H^4{<}^{CHO}_{CH^3}$. Elle est liquide et bout à 199°. Elle s'oxyde déjà au contact de l'air et se transforme en acide m. toluique.

COMPOSÉS MÉTAPHTALIQUES.

951. — Lorsque l'on fait agir un excès de brome sur le m. xylène à la température de l'ébullition ou en présence de la lumière solaire, il se forme un dérivé bibromé $C^6H^4(CH^2Br)^2$ qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 77°, très solubles dans le chloroforme, peu solubles dans la ligroïne. La saponification de ce bromure au moyen d'une solution de carbonate de potassium fournit le glycol tolylénique $C^6H^4(CH^2OH)^2$ qui cristallise en prismes fusibles à 46°, très solubles dans l'eau et dans l'éther. L'oxydation le convertit en acide isophtalique.

L'acide *métaphtalique* ou *isophtalique* $C^6H^4{<}^{CO^2H_{(1)}}_{CO^2H_{(3)}}$ se forme en même temps que l'acide m. toluique dans l'oxydation du m. xylène au moyen de l'acide chromique. Il se produit également quand on fond le m. sulfo-benzoate de sodium avec le formiate de sodium.



$$C^6H^4{<}^{CO^2Na}_{SO^3Na} + CHNaO^2 = SO^3Na^2 + C^6H^4{<}^{CO^2Na}_{CO^2H}$$

M. sulfobenzoate de sodium. Formiate de sodium. M. phtalate de sodium.

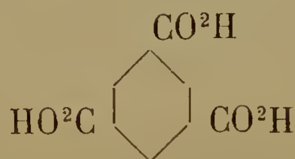
L'acide libre cristallise en longues aiguilles fusibles sans décomposition au-dessus de 300°, très peu solubles dans l'eau, surtout à froid. Il peut être sublimé, mais ne fournit pas d'anhydride comme le dérivé ortho. Son *sel de baryum* $C^8H^4O^4Ba, 3H^2O$ forme des aiguilles incolores, très solubles dans l'eau ; le sel d'ar-

gent est amorphe et insoluble dans l'eau bouillante. Le *phtalate de méthyle* $C^6H^4(CO^2CH^3)^2$ se dépose de sa solution alcoolique en aiguilles fusibles à 64°. *L'éther éthylique* est liquide et bout à 285°. Il se prend en masse à 0°.

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide m. phtalique en *chlorure de m. phtalyle* $C^6H^4(COCl)^2$, qui est une masse cristalline fusible à 41°, bouillant à 276°. L'ammoniaque convertit ce chlorure en *m. phtalamide* $C^6H^4(COAzH^2)^2$ fusible à 265°, insoluble dans presque tous les dissolvants.

L'acide m. phtalique se dissout à froid dans l'acide azotique fumant en donnant un mélange de deux *acides nitrophtaliques* $C^6H^3(AzO^2)(CO^2H)^2$ que l'on peut séparer par cristallisation dans l'alcool; le plus soluble (1, 3, 5) cristallise en grandes tables fusibles à 248° en se décomposant légèrement. Par réduction, il fournit l'acide amidophtalique correspondant, fusible au-dessus de 300° en se décomposant en aniline et gaz carbonique. Le second acide nitro m. phtalique fond à 260°.

L'acide sulfurique concentré transforme l'acide m. phtalique en un acide sulfoné $C^6H^3(SO^3H)_{(5)}(CO^2H)^2{}_{(1,\,3)}$ qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 257° en se décomposant. Fondu avec le formiate de potassium, il se convertit en acide trimésique :



ce qui fixe sa constitution.

On connaît les deux autres acides sulfo m. phtaliques qui ont été obtenus en oxydant par le permanganate de potassium les acides m. xylène sulfoniques. L'acide (1, 3, 4) fond à 235°. Le sel acide de potassium $C^8H^5KSO^7$ est presque insoluble dans l'eau froide. Le sel neutre est au contraire assez soluble. L'acide isomère (1, 3, 2) a au contraire ses deux sels de potassium facilement solubles dans l'eau.

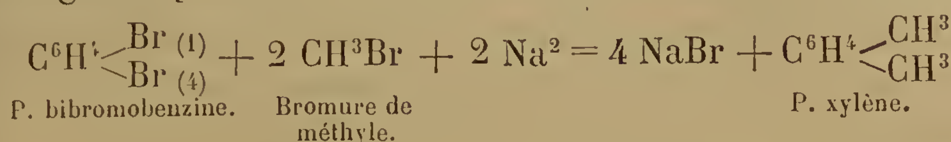


PARAXYLÈNE $C^6H^4{<}^{CH^3\,(1)}_{CH^3\,(4)}$

952. — Nous avons indiqué plus haut comment on pouvait séparer les différents xylènes du goudron de houille. La partie de ces xylènes insoluble dans l'acide sulfurique ordinaire est principalement formée de paraxylène. On la dissout dans l'acide sulfurique

à 20 p. 100 d'anhydride en chauffant légèrement; on décante un hydrocarbure saturé qui ne se dissout pas dans l'acide fumant, puis on étend d'eau. L'acide p. xylène sulfonique peu soluble se précipite. On le fait recristalliser et on le distille avec de l'eau. Il passe du p. xylène pur (Jacobsen).

Ce même hydrocarbure se forme dans l'action du sodium sur un mélange de p. bibromobenzine et de bromure de méthyle.


$$C^6H^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{<Br\ (1)}{<Br\ (4)} + 2\ CH^3Br + 2\ Na^2 = 4\ NaBr + C^6H^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{<CH^3}{<CH^3}$$

P. bibromobenzine. Bromure de méthyle. P. xylène.

Enfin on le rencontre dans le pétrole de Galicie dont il forme une portion notable.

Le p. xylène se distingue de ses deux isomères en ce qu'il est solide à la température ordinaire ; il fond à + 15° et bout à 136°. Sa densité à 18° est 0, 8621. Les oxydants le convertissent d'abord en acide p. toluique, puis en acide téréphtalique.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU P. XYLÈNE.

953. — Grâce à la symétrie de sa formule, le p. xylène ne peut donner qu'un seul dérivé monosubstitué dans le noyau ; aussi ses dérivés de substitution sont-ils mieux connus que ceux de ses isomères.

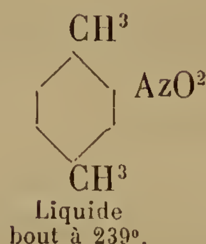
On obtient le *monobromo p. xylène* $C^6H^3Br(CH^3)^2$ en ajoutant peu à peu la quantité théorique de brome à du p. xylène refroidi et additionné d'un peu d'iode. Le produit de la réaction est lavé à la soude, séché, puis rectifié. Le dérivé monobromé fond à + 9°, et bout à 205°. Les portions supérieures contiennent un composé dibromé $C^6H^2Br^2_{(2,\ 5)}(CH^3)^2_{(1,\ 4)}$ qui cristallise en tables fusibles à 75° avec une petite quantité de l'isomère renfermant le brome aux places (2,6). Ce dernier reste liquide dans un mélange réfrigérant.

Les dérivés chlorés correspondants s'obtiennent de même. Le *monochloro p. xylène* est solide ; il fond à + 2° et bout à 186°. Le dérivé dichloré (2,5) qui se forme en même temps fond à 71° et bout à 221°.

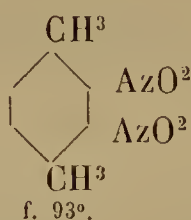
Le p. xylène ne se dissout pas dans l'acide sulfurique ordinaire ; c'est même cette réaction que nous avons utilisée pour le séparer de ses isomères ; au contraire l'acide fumant le dissout facilement en donnant le dérivé monosulfoné $C^6H^3(SO^3H)(CH^3)^2$. Ce composé,

peu soluble dans l'acide sulfurique étendu, se précipite quand on ajoute de l'eau. Il cristallise en grandes lames renfermant deux molécules d'eau, très solubles dans l'eau, formant des sels bien cristallisés. Le perchlorure de phosphore le convertit en un chlorure $C^6H^3(SO^2Cl)(CH^3)^2$ que l'ammoniaque aqueuse convertit en p. xylène sulfamide fusible à 147°.

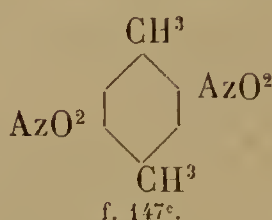
L'acide azotique dissout le p. xylène et donne le dérivé mononitré, les trois dérivés dinitrés et le dérivé trinitré. Nous représentons ci-dessous leurs constitutions et nous indiquons leurs points de fusion :



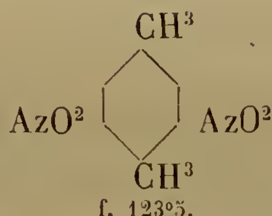
Liquide
bout à 239°.



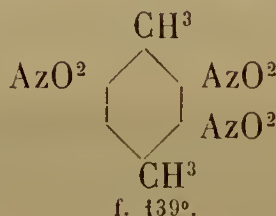
f. 93°.



f. 147°.



f. 123°5.



f. 139°.

Par réduction, ces dérivés nitrés fournissent les bases correspondantes.

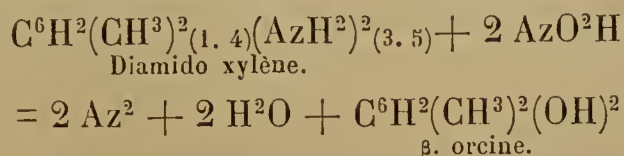
Pour préparer la *p. xylidine*, il faut réduire le nitro p. xylène au moyen de la limaille de fer et de l'acide acétique ; l'étain et l'acide chlorhydrique fournissent principalement une chloroxylidine. La p. xylidine est liquide et bout à 220°. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Les sels cristallisent bien ; ils se colorent en rose au contact de l'air. Les oxydants la convertissent en p. xyloquinone. L'*acétoxylide* $C^6H^3(CH^3)^2(AzHC^2H^3O)$ obtenue par l'action de l'anhydride acétique sur la p. xylidine cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 138°.

P. XYLÉNOLS $C^6H^3(OH)(CH^3)^2$.

954. — Le p. xylène ne donne naissance qu'à un seul xylénol que l'on peut en dériver par les procédés ordinaires, soit en traitant la p. xylidine par l'acide azoteux, soit en fondant avec la potasse l'acide p. xylène sulfonique. Le *p. xylénol* est solide et fond à 74°,5 ; il se sublime facilement à 100° et bout à 200°. Il possède toutes les propriétés générales des phénols.

On connaît deux des trois diphénols que la théorie prévoit comme dérivant du p. xylène; ce sont la β orcine et l'hydrophlorone.

La β *orcine* $C^6H^2(CH^3)^2_{(1,\ 4)}(OH)^2_{(3,\ 5)}$ se forme dans le dédoublement de l'acide usnique, soit par la chaleur, soit par les acides dilués. La β orcine remplace donc l'orcine dans les matières colorantes de certains lichens. On l'a également obtenue en traitant par l'acide azoteux le diamidoxylène symétrique.

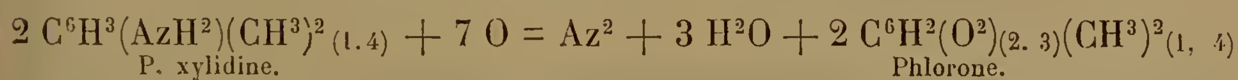


$$\underset{\text{Diamido xylène.}}{C^6H^2(CH^3)^2_{(1.\ 4)}(AzH^2)^2_{(3.\ 5)}} + 2\ AzO^2H$$
$$= 2\ Az^2 + 2\ H^2O + \underset{\beta.\ \text{orcine.}}{C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2}$$

Elle cristallise en prismes quadratiques fusibles à 97°. Elle est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Comme l'orcine, l'ammoniaque la colore en rouge au contact de l'air. Le chlorure de chaux la transforme en une matière rouge sang.

L'*hydrophlorone* $C^6H^2(CH^3)^2_{(1,\ 4)}(OH)^2_{(2,\ 5)}$ prend naissance par l'action d'une solution d'acide sulfureux sur la phlorone. Elle se dépose de sa solution aqueuse en lamelles brillantes fusibles à 208°, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Les oxydants tels que le chlorure ferrique ou l'acide azotique le transforment de nouveau en phlorone.

La *phlorone* $C^6H^2(CH^3)^2_{(1,\ 4)}(O^2)_{(2,\ 5)}$ ou *p. xyloquinone* a été obtenue par oxydation des crésylols bruts des goudrons de houille. Ceux-ci renferment vraisemblablement du p. xylénol que l'oxydation convertit en quinone. Ce même composé se forme dans l'action des oxydants sur la p. xylidine :



$$\underset{\text{P. xylidine.}}{2\ C^6H^3(AzH^2)(CH^3)^2_{(1.4)}} + 7\ O = Az^2 + 3\ H^2O + \underset{\text{Phlorone.}}{2\ C^6H^2(O^2)_{(2.\ 3)}(CH^3)^2_{(1,\ 4)}}$$

Elle cristallise en longues aiguilles jaune d'or fusibles à 123°, sublimables. Très peu soluble dans l'alcool froid, elle se dissout aisément dans l'éther et la benzine. Les réducteurs la convertissent en hydrophlorone; l'acide chlorhydrique s'y combine et la convertit en chlorhydrophlorone $C^8H^9ClO^2$.

COMPOSÉS P. TOLUIQUES.

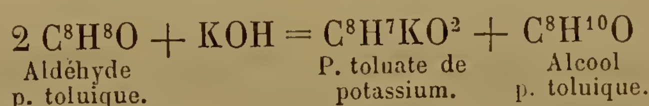
955. — Les deux groupes CH^3 du paraxylène peuvent être

attaqués par les réactifs. Il se produit des composés p. toluiques si un seul groupe est substitué et des composés p. phtaliques ou téréphtaliques, si les deux groupes CH^3 sont altérés simultanément.

Le brome réagit sur la vapeur de p. xylène en donnant suivant les proportions un dérivé monobromé ou un dérivé bibromé. Le *bromure de p. xylyle* $C^6H^4(CH^3)(CH^2Br)$ est un liquide qui se prend dans un mélange réfrigérant en lames cristallines fusibles à + 9°. Il bout à 200°. Lorsque l'on l'oxyde au moyen de l'acide chromique, il se convertit en acide bromo p. toluique $C^6H^4(CH^2Br)(CO^2H)$ et non en acide toluique.

La potasse alcoolique convertit ce bromure en alcool p. toluylique ou plutôt en son éther $C^6H^4(CH^3)(CH^2OC^2H^5)$ qui est un liquide bouillant à 203°.

L'alcool p. toluylique, que l'on obtient par dédoublement de son aldéhyde au moyen de la potasse alcoolique,

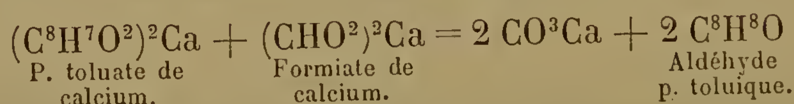


$$2\,C^8H^8O + KOH = C^8H^7KO^2 + C^8H^{10}O$$

Aldéhyde p. toluique. — P. toluate de potassium. — Alcool p. toluique.

cristallise en aiguilles fusibles à 59°, bouillant à 217°.

L'aldéhyde p. toluique prend naissance quand on distille un mélange de p. toluate et de formiate de calcium :

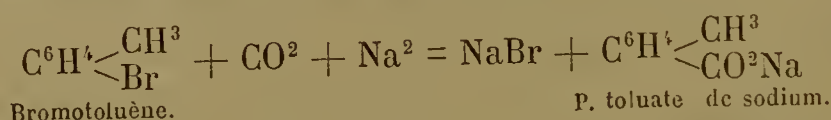


$$(C^8H^7O^2)^2Ca + (CHO^2)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,C^8H^8O$$

P. toluate de calcium. — Formiate de calcium. — Aldéhyde p. toluique.

Elle est liquide et bout à 204°. Elle s'oxyde aisément à l'air.

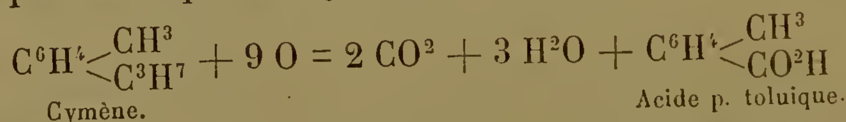
L'*acide p. toluique* se forme quand on traite le p. bromotoluène par le sodium et l'acide carbonique (Kékulé):



$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{Br} + CO^2 + Na^2 = NaBr + C^6H^4{<}^{CH^3}_{CO^2Na}$$

Bromotoluène. — P. toluate de sodium.

mais on l'obtient plus aisément par oxydation du cymène dérivé du camphre qui est la p. méthyl propylbenzine :



$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{C^3H^7} + 9\,O = 2\,CO^2 + 3\,H^2O + C^6H^4{<}^{CH^3}_{CO^2H}$$

Cymène. — Acide p. toluique.

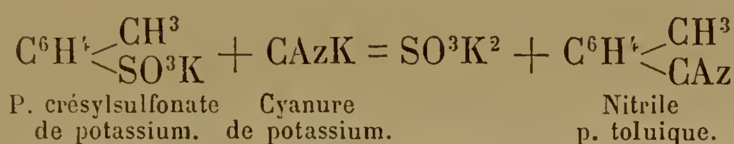
On fait bouillir, jusqu'à dissolution complète, du cymène avec de l'acide azotique étendu de 4 volumes d'eau. L'acide qui se dépose par refroidissement contient une petite quantité d'acides nitrés que l'on élimine en le faisant bouillir avec de l'étain et de

l'acide chlorhydrique, puis on achève de le purifier par cristallisations dans l'éther.

L'acide p. toluique cristallise en aiguilles fusibles à 176°, bouillant à 264°; il distille aisément dans un courant de vapeur d'eau. Il se dissout dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Son *sel de calcium* renferme 3 molécules d'eau. Son *éther méthylique* $C^8H^7O^2.CH^3$ cristallise en prismes fusibles à 32°, bouillant à 217°.

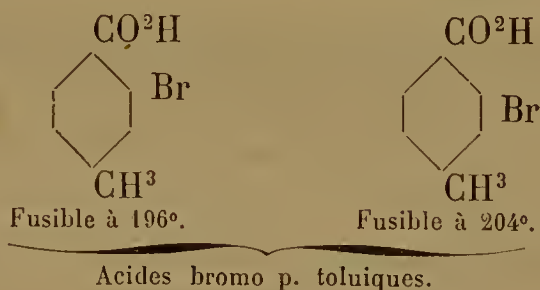
Le perchlorure de phosphore convertit cet acide en un *chlorure* C^8H^7OCl, bouillant à 225°, qui donne facilement une amide par l'action de l'ammoniaque. Celle-ci cristallise en grandes tables fusibles à 156°.

Le nitrile p. toluique s'obtient, soit en chauffant un mélange de cyanure de potassium et de p. crésylsulfonate de potassium :



soit en distillant un mélange d'acide p. toluique et de sulfocyanate de potassium. Il fond à 28° et bout à 217°.

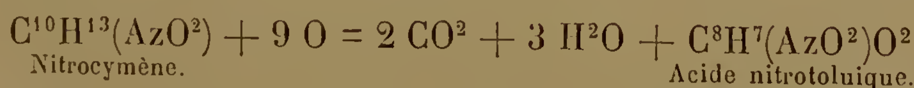
Il est à remarquer que, tandis que le p. xylène ne pouvait donner qu'un seul dérivé monosubstitué, l'acide p. toluique peut au contraire donner deux dérivés monosubstitués :



Acides bromo p. toluiques.

suivant que le corps substituant est voisin du groupe CH^3 ou du groupe CO^2H.

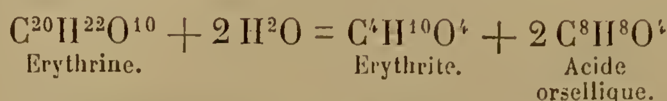
Ces composés prennent naissance, soit par substitution directe de l'acide p. toluique, soit plus aisément par oxydation des cymènes substitués correspondants.



L'*acide nitro p. toluique* $C^6H^3(AzO^2)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}(CH^3)_{(4)}$ forme de grands prismes clinorhombiques fusibles à 190°. Son sel de baryum est peu soluble dans l'eau froide. L'acide nitro p. toluique isomère $C^6H^3(AzO^2)_{(2)}(CO^2H)_{(1)}CH^3)$ fond à 217°.

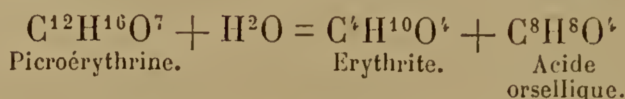
ACIDE ORSELLIQUE.

956. — L'acide orsellique, ou acide dioxy p. toluique, se forme dans le dédoublement de diverses substances contenues dans les lichens (Stenhouse).



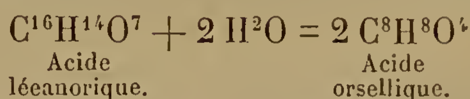
$$C^{20}H^{22}O^{10} + 2\,H^2O = C^4H^{10}O^4 + 2\,C^8H^8O^4$$

Erythrine. Erythrite. Acide orsellique.



$$C^{12}H^{16}O^7 + H^2O = C^4H^{10}O^4 + C^8H^8O^4$$

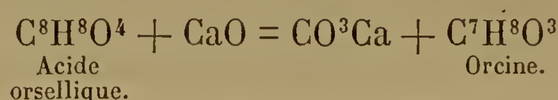
Picroérythrine. Erythrite. Acide orsellique.



$$C^{16}H^{14}O^7 + 2\,H^2O = 2\,C^8H^8O^4$$

Acide léeanorique. Acide orsellique.

On le prépare en traitant les lichens qui fournissent l'orseille (*Roccella tinctoria*) par un lait de chaux, filtrant, précipitant par l'acide chlorhydrique, et faisant bouillir avec un lait de chaux les acides précipités ; ensuite on précipite l'acide orsellique par l'acide chlorhydrique. Cette préparation est assez délicate, car l'ébullition prolongée avec un excès d'eau de chaux décompose l'acide orsellique en orcine et acide carbonique.



$$C^8H^8O^4 + CaO = CO^3Ca + C^7H^8O^3$$

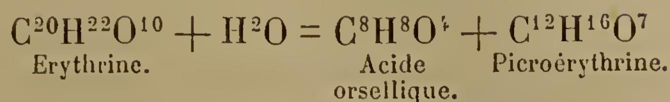
Acide orsellique. Orcine.

L'acide orsellique cristallise dans l'eau ou l'alcool, en aiguilles étoilées ; il est assez soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse se colore en rouge violacé par le chlorure de chaux, en pourpre par le chlorure ferrique. C'est un acide monobasique ; l'*orsellate de baryum* $(C^8H^7O^4)^2Ba$ cristallise en prismes quadratiques très solubles dans l'eau et l'alcool. L'*orsellate d'éthyle* $C^8H^7O^4C^2H^5$ fond à 132°, et est sublimable.

L'*érythrine* $C^{20}H^{22}O^{10}$ est l'éther diorsellique de l'érythrite. On la retire des mêmes lichens en les traitant à froid par un lait de chaux, filtrant rapidement, et ajoutant de l'acide chlorhydrique qui précipite une gelée d'érythrine. On la dissout dans l'alcool chaud qui l'abandonne par refroidissement en petits prismes fusibles à 137°, presque insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool aqueux. Cette solution donne avec le chlorure ferrique une coloration violette qui passe au rouge brun par un excès de chlorure ferrique.

Lorsque l'on abandonne pendant quelque temps à froid la so-

lution d'érythrine dans l'eau de chaux, celle-ci se dédouble en acide orsellique et *picroérythrine*.



$$C^{20}H^{22}O^{10} + H^2O = C^8H^8O^4 + C^{12}H^{16}O^7$$

Erythrine. Acide orsellique. Picroérythrine.

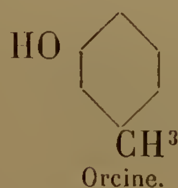
Cette dernière doit donc être envisagée comme l'éther monoorsellique de l'érythrite. Elle cristallise en prismes soyeux, fusibles à 158°, ayant une saveur très amère. Elle est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'érythrine, et se colore de même en violet par le chlorure ferrique.

L'*acide lécanorique*, qui n'est autre que l'anhydride de l'acide orsellique, se rencontre dans les mêmes lichens. On peut l'en extraire en séchant ces lichens, les pulvérisant, puis les épuisant par l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther est épuisé par l'eau, puis dissous dans l'eau de chaux, précipité par l'acide chlorhydrique, et purifié par cristallisations dans l'alcool (Schunk).

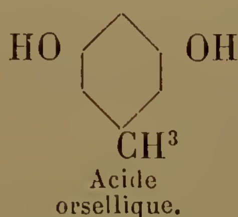
Il cristallise en aiguilles groupées, fusibles à 153°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool bouillant, un peu solubles dans l'éther.

L'ébullition de sa solution le dédouble d'abord en acide orsellique, puis le décompose en orcine et acide carbonique. De même, sa solution ammoniacale se convertit rapidement au contact de l'air en orcéine.

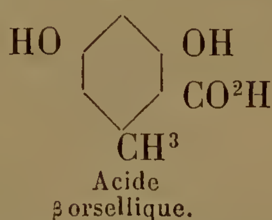
L'acide orsellique n'a pas été obtenu de synthèse; lorsque l'on chauffe en vase clos à 130° de l'orcine avec du carbonate d'ammonium, il se produit un acide β orsellique, isomère avec l'acide orsellique. Etant donnée la formule de l'orcine, ces deux acides ne peuvent avoir que les constitutions suivantes :



Orcine.



Acide orsellique.



Acide β orsellique.

L'acide β orsellique cristallise en fines aiguilles renfermant une molécule d'eau de cristallisation, fusibles à 151°, se décomposant dès 140° en acide carbonique et orcine ; le chlorure ferrique colore sa solution en bleu.

GLYCOL TOLYLÉNIQUE.

957. — Lorsque l'on fait agir un excès de brome sur la

vapeur de p. xylène, le produit principal est le bromure de p. tolylène $C^6H^4<^{CH^2Br}_{CH^2Br}$ (Grimaux).

Ce bromure cristallise en lamelles rhomboïdales fusibles à 143°,5, bouillant à 240-250°. Il est peu soluble dans l'éther, facilement soluble dans le chloroforme. Le chlore donne de même naissance au *chlorure de p. tolylène* $C^6H^4(CH^2Cl)^2$, fusible à 100° et bouillant en se décomposant partiellement entre 240 et 250°.

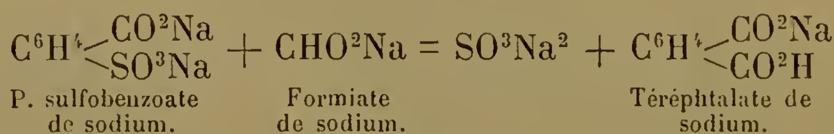
L'eau décompose à 180° le chlorure ou le bromure, en remplaçant le chlore ou le brome par des oxhydriles. Le produit de la réaction, purifié par des cristallisations dans l'eau bouillante, est le glycol tolylénique $C^6H^4(CH^2OH)^2$ qui cristallise en aiguilles blanches fusibles à 112-113°.

On obtient aisément ses éthers en décomposant le bromure de p. tolylène par les sels de potassium des acides organiques.

Lorsque l'on fait bouillir ce chlorure avec une solution aqueuse d'azotate de plomb ou d'azotate de cuivre, on obtient *l'aldéhyde téréphtalique* $C^6H^4<^{CHO}_{CHO}$, qui cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 114°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

ACIDE TÉRÉPHTALIQUE.

958. — L'acide téréphtalique a été découvert par Cailliot parmi les produits d'oxydation de l'essence de térébenthine; mais il se forme dans l'oxydation de tous les dérivés de la benzine contenant deux chaînes latérales en situation para. Il se produit également quand on chauffe l'acide p. sulfobenzoïque avec du formiate de sodium



$$C^6H^4<^{CO^2Na}_{SO^3Na} + CHO^2Na = SO^3Na^2 + C^6H^4<^{CO^2Na}_{CO^2H}$$

P. sulfobenzoate de sodium. — Formiate de sodium. — Téréphtalate de sodium.

On le prépare en faisant bouillir pendant 12 heures un mélange de 1 partie d'essence de cumin, 1 partie de bichromate de potassium, 8 parties d'acide sulfurique concentré et 12 parties d'eau. Il se forme un précipité que l'on recueille sur un filtre, que l'on lave, puis que l'on dissout dans l'ammoniaque. La solution filtrée précipite l'acide téréphtalique par addition d'acide chlorhydrique.

Cet acide ne cristallise pas; il est presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme; il se sublime sans fondre et

sans donner d'anhydride. Ces réactions permettent de le distinguer et de le séparer aisément des autres acides aromatiques; comme sa formation dans l'oxydation d'un composé aromatique indique que ce corps contient deux chaînes latérales en position para, ses propriétés si caractéristiques sont fréquemment utilisées pour déterminer les constitutions des composés aromatiques.

L'acide téréphtalique se dissout bien dans l'acide chlorhydrique concentré, ainsi que dans les bases avec lesquelles il forme des sels. Le sel ammoniacal $C^6H^4(CO^2AzH^4)^2$ est très soluble dans l'eau; ses autres sels le sont peu, Son *éther diméthylique* $C^6H^4(CO^2CH^3)^2$ fond à 140°; son éther éthylique fond à 44°.

Le perchlorure de phosphore le convertit en un chlorure, fusible à 77°, bouillant à 259°; l'ammoniaque le transforme en une amide, insoluble dans tous les dissolvants.

L'acide téréphtalique, offrant la même symétrie que le p. xylène, ne pourra, comme lui, donner qu'un seul dérivé monosubstitué. Ces dérivés de substitution peuvent être obtenus directement par l'action des réactifs sur l'acide téréphtalique, ou bien par oxydation des dérivés correspondants du p. xylène ou du cymène.

L'acide *bromotéréphtalique* $C^6H^3Br(CO^2H)^2$ se prépare en oxydant au moyen de l'acide azotique étendu le cymène monobromé obtenu par l'action du bromure de phosphore sur le thymol. Il cristallise en aiguilles microscopiques fusibles à 304°, solubles dans l'eau chaude et l'alcool.

Les dibromocymènes, traités de même, fournissent les *acides dibromotéréphtaliques*.

L'acide $C^6H^2(Br^2)_{(3,\ 6)}(CO^2H)^2_{(1,\ 4)}$ cristallise en lamelles brillantes, ne fondant pas encore à 320°. Il est fort peu soluble dans les divers dissolvants.

Lorsque l'on dissout l'acide téréphtalique dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique, puis que l'on précipite par l'eau, on obtient l'*acide nitrotéréphtalique* $C^6H^3(AzO^2)(CO^2H)^2$ fusible à 270°, qui, par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, se transforme en *acide amidotéréphtalique*. Cet acide cristallise en prismes jaunes, se décomposant sans fondre quand on le chauffe. Il se combine avec les bases en formant des sels fluorescents; il s'unit de même avec les acides, mais les sels ainsi formés sont dépourvus de fluorescence.

L'acide sulfurique fumant n'attaque l'acide téréphtalique qu'au-dessus de 200°. On obtient plus aisément l'*acide sulfotéréphtalique* $C^6H^3(SO^3H)(CO^2H)^2$ en oxydant par le permanganate de potassium la sulfamine paratoluique. Cet acide est seulement bibasique. Ses sels sont facilement solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool. Le *sel de baryum* $C^8H^4SO^7Ba,H^2O$ contient une molécule d'eau de cristallisation.

L'acide téréphtalique, soumis à l'action de l'amalgame de sodium ou de l'acide iodhydrique, peut fixer soit deux, soit quatre molécules d'hydrogène. L'*acide tétrahydrotéréphtalique* $C^6H^8(CO^2H)^2$ cristallise en petits prismes fusibles au-dessus de 300°, sublimables, un peu solubles dans l'eau bouillante. Son éther diméthylique fond à 39°. L'*acide hexahydrotéréphtalique* $C^6H^{10}(CO^2H)^2$ fond à 295° et peut être sublimé ; il est moins soluble dans l'eau que le précédent. Son éther diméthylique fond à 58°.

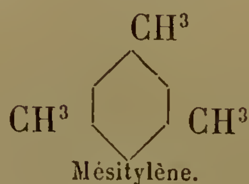
HYDROCARBURES C^9H^{10}.

A mesure que le nombre des atomes de carbone augmente dans les composés aromatiques, le nombre des isoméries possibles s'accroît. Ainsi, tandis que nous ne trouvions qu'un seul hydrocarbure en C^7, le toluène, nous rencontrions déjà 4 hydrocarbures en C^8, l'éthylbenzine et les 3 xylènes, et 8 hydrocarbures en C^9 qui sont exprimés par les relations suivantes :

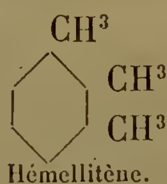
La *propylbenzine normale* $C^6H^5—CH^2—CH^2—CH^3$.

L'*isopropylbenzine* ou *cumène* $C^6H^5—CH<^{CH^3}_{CH^3}$.

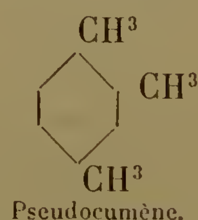
Trois *méthyléthylbenzines*, ortho, méta et para $C^6H^4<^{CH^3}_{C^2H^5}$ et trois *triméthylbenzines* : le *mésitylène*, l'*hémellitène* et le *pseudocumène*.



Mésitylène.



Hémellitène.



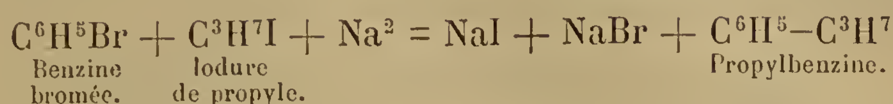
Pseudocumène.

Nous étudierons successivement ces hydrocarbures en y rattachant les composés ayant le même nombre d'atomes de carbone.

PROPYLBENZINE $C^6H^5—C^3H^7$.

959. — La *propylbenzine* prend naissance lorsque l'on traite la

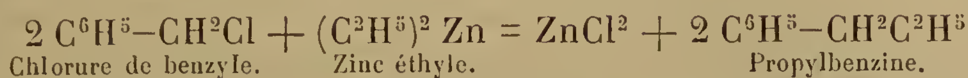
benzine monobromée par l'iodure de méthyle et le sodium (Fittig) :



$$C^6H^5Br + C^3H^7I + Na^2 = NaI + NaBr + C^6H^5{-}C^3H^7$$

Benzine bromée. — Iodure de propyle. — Propylbenzine.

ou bien encore par l'action du zinc éthyle sur le chlorure de benzyle (Paterno et Spica).

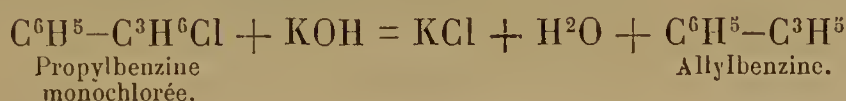


$$2\,C^6H^5{-}CH^2Cl + (C^2H^5)^2\,Zn = ZnCl^2 + 2\,C^6H^5{-}CH^2C^2H^5$$

Chlorure de benzyle. — Zinc éthyle. — Propylbenzine.

C'est un liquide incolore bouillant à 159°. Sa densité à 0° est 0.881. Les oxydants la convertissent en acide benzoïque.

Le chlore réagit sur la vapeur de propylbenzine en donnant un composé substitué dans la chaîne latérale, bouillant vers 205°, que l'ébullition avec la potasse alcoolique convertit en allylbenzine.

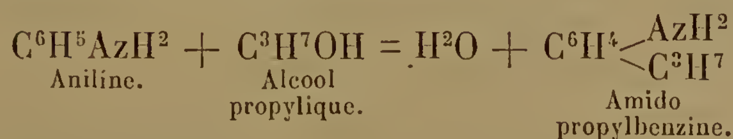


$$C^6H^5{-}C^3H^6Cl + KOH = KCl + H^2O + C^6H^5{-}C^3H^5$$

Propylbenzine monochlorée. — Allylbenzine.

Lorsque l'on fait réagir le brome à froid sur la propylbenzine, on obtient un mélange de deux dérivés monobromés dans le noyau. L'*o. bromopropylbenzine* $C^6H^4BrC^3H^7$ est un liquide oléagineux bouillant à 221°. L'oxydation par le permanganate de potassium la convertit en acide o. bromobenzoïque. La *p. bromopropylbenzine* est également liquide et bout à 220° ; elle prend naissance en présence d'une petite quantité d'iode.

L'acide azotique fumant convertit la propylbenzine en un dérivé mononitré liquide, que les réducteurs convertiraient vraisemblablement en *amidopropylbenzine* $C^6H^4{<}^{AzH^2}_{C^3H^7}$. Ce dernier composé prend naissance lorsque l'on chauffe à 280° molécules égales d'aniline et d'alcool propylique avec du chlorure de zinc :



$$C^6H^5AzH^2 + C^3H^7OH = H^2O + C^6H^4{<}^{AzH^2}_{C^3H^7}$$

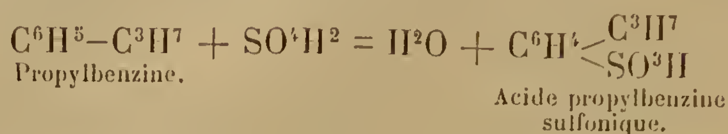
Aniline. — Alcool propylique. — Amido propylbenzine.

Celle-ci est un liquide incolore, bouillant à 224°, peu soluble dans l'eau. Son *chlorhydrate* $C^9H^{13}Az,HCl$ cristallise en lamelles fusibles à 204°, très solubles dans l'eau et l'alcool.

PROPYLPHÉNOLS.

960. — La propylbenzine se dissout facilement dans un mé-

lange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide sulfurique fumant en donnant un mélange de deux acides sulfonés.



$$\underset{\text{Propylbenzine.}}{C^6H^5-C^3H^7} + SO^4H^2 = H^2O + \underset{\text{Acide propylbenzine sulfonique.}}{C^6H^4<^{C^3H^7}_{SO^3H}}$$

On convertit le produit brut de la réaction en sel de baryum et on le fait cristalliser; le sel para se dépose le premier en lamelles nacrées peu solubles; le sel ortho cristallise ensuite en petits prismes contenant deux molécules d'eau de cristallisation.

Lorsque l'on fond ces sels de baryum avec la potasse caustique, on obtient les phénols correspondants $C^6H^4<^{C^3H^7}_{OH}$.

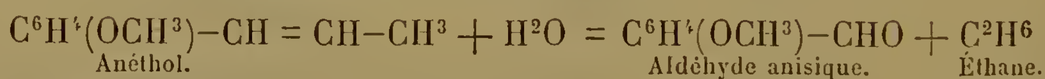
La modification para est un liquide incolore bouillant à 230° donnant un *éther méthylique* $C^6H^4<^{C^3H^7}_{OCH^3}$ bouillant à 214°, se convertissant par oxydation en acide anisique.

La modification ortho, également liquide, bout à 224°; elle se colore en violet par le chlorure ferrique. Son *éther méthylique* est un liquide incolore, bouillant à 207–209°.

ANÉTHOL.

961. — L'essence d'anis renferme une substance cristallisée ou *anéthol* qui en constitue environ les $\frac{4}{5}$, et que l'on peut en extraire de la façon suivante : on rectifie l'essence d'anis en recueillant ce qui passe entre 215 et 230°, puis on refroidit cette portion dans un mélange de glace et de sel; on essore les cristaux et on les purifie par cristallisations dans l'alcool (Cahours).

L'anéthol cristallise en paillettes nacrées, d'une odeur d'anis très prononcée, fusibles à 18°, bouillant à 222°. Chauffé avec un agent d'hydratation tel que le bisulfite de sodium, il se convertit en aldéhyde anisique et éthane (Staedeler).



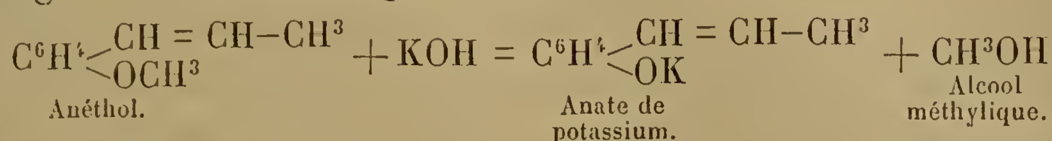
$$\underset{\text{Anéthol.}}{C^6H^4(OCH^3)-CH = CH-CH^3} + H^2O = \underset{\text{Aldéhyde anisique.}}{C^6H^4(OCH^3)-CHO} + \underset{\text{Éthane.}}{C^2H^6}$$

Cette réaction suffit pour indiquer la constitution de l'anéthol.

Les agents d'oxydation le transforment en acide anisique.

Le brome se combine avec l'anéthol en donnant un bibromure $C^{10}H^{12}Br^2O$ qui cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 75°. L'acide iodhydrique le décompose avec formation d'iodure de méthyle, mais le phénol qui devrait prendre naissance se polymé-

rise en donnant une masse résineuse. On obtient au contraire ce même phénol, l'*anol*, en maintenant quelque temps à 200° un mélange d'anéthol et de potasse fondue :



$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH = CH-CH^3\\ \diagdown OCH^3\end{matrix} + KOH = C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH = CH-CH^3\\ \diagdown OK\end{matrix} + CH^3OH$$

Anéthol. Anate de potassium. Alcool méthylique.

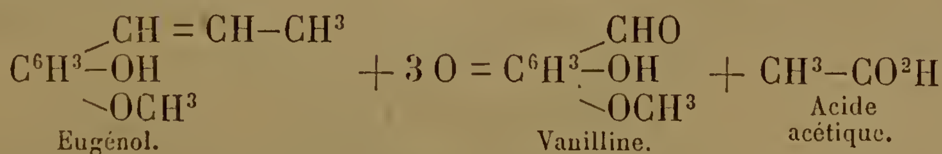
puis reprenant le produit de la réaction par l'eau, et précipitant par l'acide chlorhydrique. L'anol, recristallisé dans l'eau bouillante, forme des tables incolores, fusibles à 92°,5, bouillant à 250°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Les alcalis le résinifient à chaud.

L'acide chlorhydrique s'unit à froid avec l'anéthol en donnant un chlorhydrate cristallisé. A chaud, les acides le transforment en un polymère solide, l'*anisoïne*.

EUGÉNOL.

962. — L'huile essentielle de girofle (*Caryophyllus aromaticus*) est principalement formée d'un oxyanéthol, l'*eugénol*, qui s'y trouve mélangé d'un hydrocarbure. On l'isole de la façon suivante : on dissout 3 parties d'essence de girofle dans une solution au dixième de potasse caustique ; on décante la partie insoluble, puis on décompose la lessive alcaline par l'acide chlorhydrique. L'eugénol qui se précipite est lavé, séché et rectifié.

L'eugénol est un liquide huileux, très réfringent, bouillant à 247°, ayant à 0° une densité de 1,078. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Ses solutions se colorent en bleu par le chlorure ferrique. Les agents d'oxydation transforment l'eugénol en vanilline.



$$C^6H^3\begin{matrix}\diagup CH = CH-CH^3\\ -OH\\ \diagdown OCH^3\end{matrix} + 3\,O = C^6H^3\begin{matrix}\diagup CHO\\ -OH\\ \diagdown OCH^3\end{matrix} + CH^3-CO^2H$$

Eugénol. Vanilline. Acide acétique.

Comme dans le cas de l'anéthol qui a une formule analogue, l'acide iodhydrique fournit de l'iodure de méthyle, mais on ne peut isoler le phénol formé qui se résinifie.

L'eugénol renferme un oxhydrile phénolique ; aussi se dissout-il dans les alcalis avec lesquels il forme des sels ; l'*eugénate de potassium* $C^{10}H^{11}KO^2 + C^{10}H^{12}O^2 + H^2O$ forme des lamelles nacrées, solubles dans l'alcool, se dissociant partiellement au contact de l'eau. Le *sel de baryum* $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ba$ cristallise par évaporation

d'une solution d'eugénol dans l'eau de baryte en aiguilles aplaties, solubles dans l'eau et l'alcool. Les chlorures alcooliques ou acides réagissent sur ces sels en donnant les éthers de l'eugénol. Le *méthyleugénol* $C^6H^3(OCH^3)^2C^3H^5$ est un liquide incolore, bouillant à 244°, ayant une densité de 1,58 à 0°. Par oxydation, il fournit l'acide diméthylprotocatéchique. Le brome s'y unit en donnant un dibromure ; mais il agit en même temps par substitution dans le noyau, de façon que l'on obtient le *dibromure de méthyleugénol monobromé* $C^{11}H^{13}Br^3O^2$, qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 77°, solubles dans l'alcool et l'éther.

L'*éthyleugénol* $C^6H^3(OCH^3)(OC^2H^5)C^3H^5$ est liquide et bout à 254°, le dibromure d'éthyleugénol monobromé $C^{12}H^{15}Br^3O^2$ cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 80°, solubles dans l'éther. La poudre de zinc lui enlève deux atomes de brome en donnant l'*éthyleugénolmonobromé* $C^{12}H^{15}BrO^2$ qui cristallise en prismes fusibles à 48° (Wassermann).

Lorsque l'on fait bouillir l'eugénol avec l'anhydride acétique, on obtient l'*acétyleugénol* $C^{10}H^{11}O^2C^2H^3O$ qui forme une masse cristalline fusible à 30°. L'oxydation par le permanganate de potassium le convertit en acétovanilline.

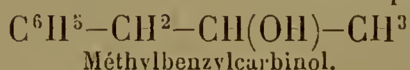
ALCOOLS PHÉNYLPROPYLIQUES.

963. — On connaît les trois alcools phénylpropyliques possibles qui sont : un alcool primaire et deux alcools secondaires.



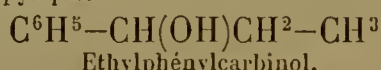
$$C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2OH$$

Alcool phénylpropylique.



$$C^6H^5-CH^2-CH(OH)-CH^3$$

Méthylbenzylcarbinol.



$$C^6H^5-CH(OH)CH^2-CH^3$$

Ethylphénylcarbinol.

L'alcool *phénylpropylique* existe dans le styrax à l'état d'éther cinnamique. Il se forme aussi par hydrogénation de l'alcool cinnamique.

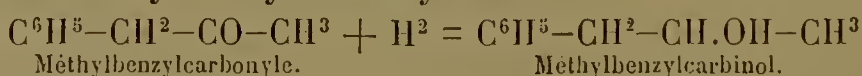


$$C^9H^{10}O + H^2 = C^9H^{12}O$$

Alcool cinnamique. — Alcool phényléthylique.

C'est un liquide épais, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant, bouillant à 235°. L'oxydation au moyen de l'acide chromique le convertit en acide hydrocinnamique et acide benzoïque.

Le *méthylbenzylcarbinol* se forme par hydrogénation de son acétone, le méthylbenzylcarbonyle :

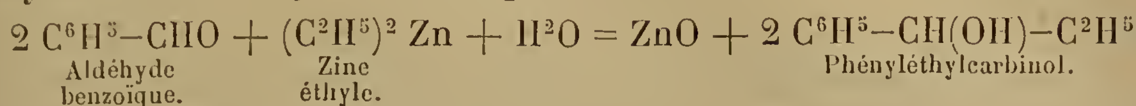


$$C^6H^5-CH^2-CO-CH^3 + H^2 = C^6H^5-CH^2-CH.OH-CH^3$$

Méthylbenzylcarbonyle. — Méthylbenzylcarbinol.

Il bout à 214°.

Le *phényléthylcarbinol* prend de même naissance par hydrogénation du phényléthylcarbonyle, ainsi que par l'action du zinc éthyle sur l'aldéhyde benzoïque.



$$2\,C^6H^5{-}CHO + (C^2H^5)^2\,Zn + H^2O = ZnO + 2\,C^6H^5{-}CH(OH){-}C^2H^5$$

C'est un liquide bouillant à 212°; son *acétate* $C^6H^5{-}C^3H^6.C^2H^3O^2$ bout à 227°. Son *chlorure* $C^6H^5{-}C^3H^6Cl$ est identique avec le composé chloré obtenu par l'action du chlore sur la vapeur de propylbenzine (voir plus haut § 953).

ALCOOL CINNAMIQUE $C^6H^5{-}C^3H^5O$.

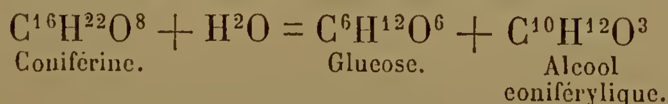
964. — Il faut rattacher à l'alcool phénylpropylique l'alcool cinnamique qui en dérive par perte de deux atomes d'hydrogène et qui forme à l'état d'éther cinnamique (*styracine*) une partie notable du styrax et du baume du Pérou.

Pour le préparer, on fait bouillir le styrax avec de l'eau et du carbonate de soude. La partie insoluble est filtrée puis refroidie à 0°; elle se prend en une masse radiée facilement fusible, que l'on essore, puis que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. La styracine ainsi obtenue est décomposée par l'ébullition avec la potasse alcoolique, puis l'on précipite par l'eau l'alcool cinnamique et on le rectifie.

Ce composé cristallise en belles aiguilles fusibles à 33°, distillant sans altération. Il est un peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans l'eau froide. Son *éther cinnamique* ou *styracine* $C^9H^7O^2C^9H^9$ cristallise en prismes incolores et inodores, fusibles à 44°, distillant sans altération dans un courant de vapeur d'eau surchauffée.

ALCOOL CONIFÉRYLIQUE.

965. — On connaît un alcool dioxycinnamique, ou plutôt son éther mono méthylique, l'alcool coniférylique, qui se forme dans le dédoublement d'un glucoside, la *coniférine*.



$$C^{16}H^{22}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{10}H^{12}O^3$$

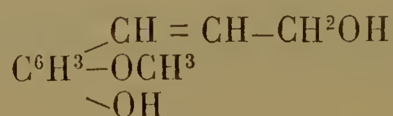
On extrait la coniférine des écorces de pin et de sapin, en recueillant celles-ci au printemps, les chauffant à plusieurs reprises avec un peu d'eau puis les exprimant, précipitant le liquide filtré par l'ammoniaque et l'acétate de plomb, chassant l'excès de plomb

par l'hydrogène sulfuré, et concentrant la liqueur. Il se dépose des cristaux de coniférine que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, après addition d'un peu de noir animal.

La coniférine cristallise en aiguilles fusibles à 185°, renfermant deux molécules d'eau de cristallisation, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et l'alcool, insolubles dans l'éther. Ses solutions sont lévogyres. L'acide sulfurique concentré la dissout en donnant une solution violette, puis rouge. Additionnée de phénol et d'acide chlorhydrique, elle se colore en bleu intense, surtout si on l'expose au soleil. C'est à la coniférine que le bois de sapin doit ses réactions colorées en présence du phénol et du pyrrol.

Les acides étendus ainsi que l'émulsine dédoublent la coniférine en glucose et alcool coniférylique, ainsi que nous l'avons dit puis haut.

L'*alcool coniférylique* est extrait du produit de la réaction par agitation avec l'éther, puis évaporation de l'éther. Il cristallise en prismes fusibles à 73°, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther. L'acide sulfurique concentré lui fait subir les mêmes transformations qu'à la vanilline. L'hydrogène naissant le transforme en eugénol. Lorsque l'on oxyde l'alcool coniférylique ou la coniférine au moyen de l'acide chromique, il se produit presque théoriquement de la vanilline (Tiemann). Cette réaction permet d'attribuer à l'alcool coniférylique la constitution :



qui s'accorde avec les réactions que nous avons indiquées pour ce composé.

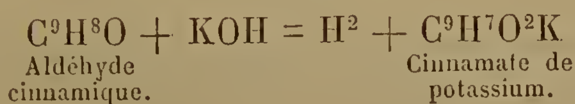
ALDÉHYDE CINNAMIQUE C^9H^8O.

966. — L'*aldéhyde cinnamique* peut être retirée de l'essence de cannelle où elle existe mélangée avec des hydrocarbures. Cette essence est agitée avec une solution concentrée de bisulfite de sodium ; la masse solide qui se sépare est essorée, lavée à l'alcool, puis décomposée par l'acide sulfurique dilué. Il se sépare une couche insoluble que l'on décante et que l'on distille dans le vide.

L'aldéhyde cinnamique est une huile incolore, plus lourde que

l'eau, volatile avec la vapeur d'eau, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle s'unit facilement avec les bisulfites alcalins.

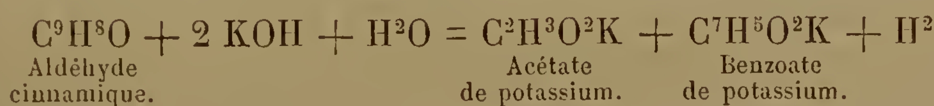
Elle attire l'oxygène de l'air avec une grande énergie et se convertit en acide cinnamique. Elle se dissout dans les alcalis étendus et en est précipitée inaltérée par les acides ; mais si l'on la fait tomber sur de la potasse en fusion, elle donne de l'acide cinnamique et de l'hydrogène sans qu'il se produise d'alcool cinnamique :



$$C^9H^8O + KOH = H^2 + C^9H^7O^2K$$

Aldéhyde cinnamique. — Cinnamate de potassium.

ou bien elle se dédouble en acétate et benzoate de potassium.



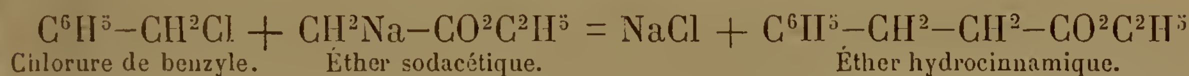
$$C^9H^8O + 2\ KOH + H^2O = C^2H^3O^2K + C^7H^5O^2K + H^2$$

Aldéhyde cinnamique. — Acétate de potassium. — Benzoate de potassium.

ACIDE HYDROCINNAMIQUE $C^6H^5—CH^2—CH^2—CO^2H$.

967. — L'*acide hydrocinnamique* ou *phényl β propionique* prend naissance par hydrogénation de l'acide cinnamique au moyen de l'amalgame de sodium.

Il se produit également à l'état d'éther éthylique lorsque l'on traite le chlorure de benzyle par l'éther sodacétique :



$$C^6H^5{-}CH^2Cl + CH^2Na{-}CO^2C^2H^5 = NaCl + C^6H^5{-}CH^2{-}CH^2{-}CO^2C^2H^5$$

Chlorure de benzyle. — Éther sodacétique. — Éther hydrocinnamique.

Enfin on le trouve en petite quantité parmi les produits de putréfaction des matières albuminoïdes.

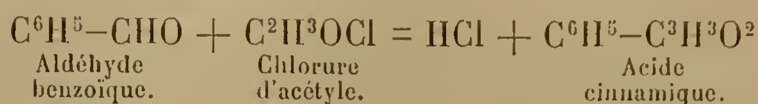
Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 49°, bouillant à 279°, assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles à froid, très solubles dans l'alcool et l'éther. Son *sel de baryum* $(C^9H^9O^2)^2Ba, 2H^2O$ cristallise en aiguilles brillantes, très solubles dans l'eau. Son *éther éthylique* $C^9H^9O^2C^2H^5$ bout à 247°.

Les dérivés de substitution de cet acide s'obtiennent plus aisément par hydrogénation des composés correspondants de l'acide cinnamique.

ACIDE CINNAMIQUE.

968. — L'acide cinnamique a été découvert en 1834, par Dumas et Péligot, dans le styrax où il existe à l'état d'éthers ; il forme également une partie notable du baume de Tolu et du baume du

Pérou, et se produit aussi par oxydation de l'essence de cannelle. Bertagnini en a réalisé la synthèse en chauffant pendant 24 heures à 120° de l'aldéhyde benzoïque avec du chlorure d'acétyle.



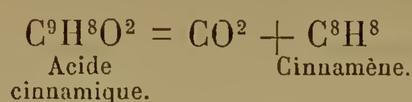
$$C^6H^5{-}CHO + C^2H^3OCl = HCl + C^6H^5{-}C^3H^3O^2$$

Aldéhyde benzoïque. Chlorure d'acétyle. Acide cinnamique.

Il se produit d'abord du chlorure de cinnamyle et de l'eau, qui réagissent en donnant de l'acide cinnamique et de l'acide chlorhydrique.

On prépare industriellement l'acide cinnamique en chauffant à l'ébullition 10 parties d'anhydride acétique avec 3 parties d'aldéhyde benzoïque et 3 parties d'acétate de sodium. Au bout de quelques heures, l'odeur de l'aldéhyde benzoïque a disparu. On distille l'excès d'anhydride acétique, on épuise par l'eau acidulée pour enlever l'acétate de sodium, et on purifie par cristallisations l'acide cinnamique formé.

Cet acide cristallise en prismes volumineux incolores, fusibles à 137°, bouillant à 293° en se décomposant partiellement en acide carbonique et cinnamène.



$$C^9H^8O^2 = CO^2 + C^8H^8$$

Acide cinnamique. Cinnamène.

Il est très peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Le *cinnamate de potassium* $(C^9H^7O^2K)2H^2O$ forme des lamelles solubles dans l'eau et l'alcool; il existe aussi un sel acide peu soluble dans l'eau. Le *sel de baryum* $(C^9H^7O^2)^2Ba,H^2O$ est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude.

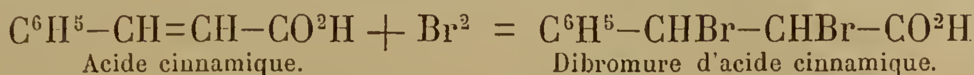
Les éthers cinnamiques se préparent en chauffant avec un peu d'acide chlorhydrique une solution d'acide cinnamique dans l'alcool à éthérifier, puis chassant l'excès d'alcool, et faisant cristalliser le produit. Ces éthers sont habituellement doués d'une forte odeur aromatique et quelques-uns sont employés en parfumerie.

L'*éther méthylcinnamique* $C^9H^7O^2CH^3$ cristallise en lamelles fusibles à 33°, bouillant à 263°. L'*éther éthylique* $C^9H^7O^2C^2H^5$ est liquide et bout à 271° ; enfin on rencontre dans le styrax l'éther cinnamique (voir plus haut) et l'éther benzylique ou *cinnaméine* $C^9H^7O^2C^7H^7$.

Ce dernier est un liquide oléagineux, d'odeur aromatique, bouillant à 305° ; il se solidifie à —12°.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE CINNAMIQUE.

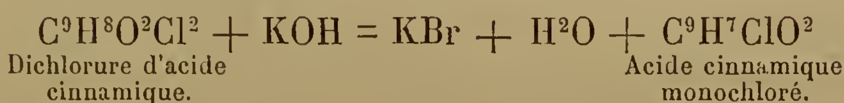
969. — L'acide cinnamique est un composé non saturé, qui peut fixer par conséquent deux atomes de chlore ou de brome en donnant un dichlorure ou un dibromure que l'on peut envisager comme des dérivés disubstitués de l'acide hydrocinnamique.



$$C^6H^5-CH=CH-CO^2H + Br^2 = C^6H^5-CHBr-CHBr-CO^2H$$

Acide cinnamique. Dibromure d'acide cinnamique.

Le dichlorure cristallise en lamelles clinorhombiques fusibles à 162°. Lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse alcoolique, il se forme de l'acide cinnamique monochloré.



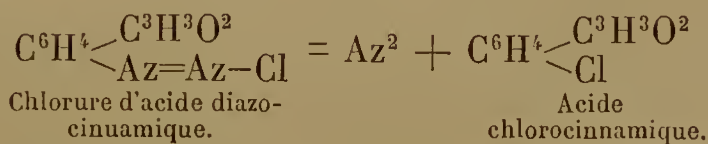
$$C^9H^8O^2Cl^2 + KOH = KBr + H^2O + C^9H^7ClO^2$$

Dichlorure d'acide cinnamique. Acide cinnamique monochloré.

Cet acide se produit sous deux modifications isomériques. L'acide α *phénylchloracrylique* $C^6H^5—CH=CCl—CO^2H$ cristallise en longues aiguilles fusibles à 142°. Il est mélangé d'un peu d'acide β *phénylchloracrylique* $C^6H^5—CCl=CH—CO^2H$, fusible à 114°.

Le *dibromure* d'acide cinnamique se produit de même et forme des lamelles clinorhombiques fusibles à 201°, se dédoublant par la potasse alcoolique en acide α *phénylbromacrylique* fusible à 131°, et en acide β *phénylbromacrylique* fusible à 120°.

On connaît également les acides chloro et bromocinnamiques qui renferment le chlore ou le brome dans le noyau en position ortho ou méta. On les obtient en chauffant les acides diazocinnamiques correspondants avec l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique.



$$C^6H^4 <^{C^3H^3O^2}_{Az=Az-Cl} = Az^2 + C^6H^4 <^{C^3H^3O^2}_{Cl}$$

Chlorure d'acide diazocinuamique. Acide chlorocinnamique.

L'acide *o. chlorocinnamique* cristallise confusément en aiguilles fusibles à 200°, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau. L'acide méta fond à 176° et l'acide para à 240°. Ce dernier est peu soluble dans les divers dissolvants.

L'acide *o. bromocinnamique* fond à 211° et l'acide méta à 178°.

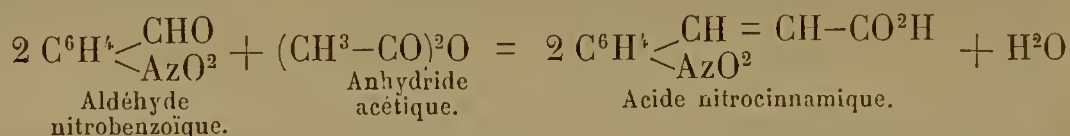
ACIDES NITROCINNAMIQUES.

970. — L'acide cinnamique ne donnait pas directement de

produits de substitution avec le chlore ou le brome, parce que, la chaîne latérale n'étant pas saturée, il se formait simplement des produits d'addition. Au contraire, avec l'acide nitrique on obtient des produits de substitution, cet acide ne pouvant donner naissance à des composés d'addition.

On dissout 1 partie d'acide cinnamique dans 5 parties d'acide azotique fumant à 48° B. On verse la solution sur de la glace, et on laisse réchauffer lentement. Le précipité qui se sépare est épuisé par l'alcool bouillant jusqu'à ce qu'il fonde à 265°. Il est alors constitué par de l'acide p. nitrocinnamique presque pur, tandis que l'alcool renferme un mélange d'acides ortho et para nitrocinnamiques. La solution alcoolique est portée à l'ébullition, et on y fait passer un peu de gaz chlorhydrique qui éthérifie les deux acides, puis on laisse refroidir ; l'éther para nitrocinnamique se dépose, tandis que le composé ortho, plus soluble, reste en solution. Enfin on saponifie les éthers par la potasse alcoolique (Beilstein et Kuhlberg).

Ces mêmes acides peuvent être obtenus en traitant les aldéhydes nitrobenzoïques par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium (Gabriel).

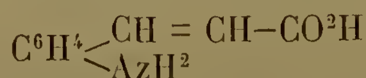


$$2\,C^6H^4 {<}^{CHO}_{AzO^2} + (CH^3-CO)^2O = 2\,C^6H^4 {<}^{CH = CH-CO^2H}_{AzO^2} + H^2O$$

Ce dernier procédé est surtout appliqué pour la préparation de l'acide métanitrocinnamique qui ne se forme pas dans la première réaction, et qui peut être obtenu facilement, l'aldéhyde m. nitrobenzoïque étant d'une préparation facile.

L'acide *o. nitrocinnamique* cristallise en aiguilles fusibles à 237°, se sublimant partiellement quand on les chauffe avec précaution. Son sel de baryum $(C^9H^6AzO^4)^2Ba.4H^2O$ forme de petites aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau ; son éther éthylique cristallise en longues aiguilles fusibles à 42°.

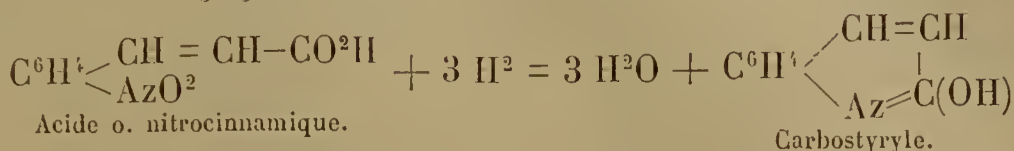
L'oxydation transforme l'acide o. nitrocinnamique en acide o. nitrobenzoïque. La réduction au moyen du sulfate de fer le convertit en acide *o. amidocinnamique :*



$$C^6H^4 {<}^{CH = CH-CO^2H}_{AzH^2}$$

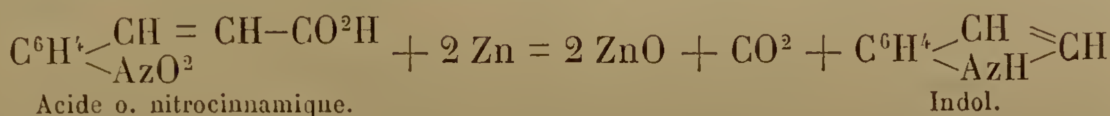
fusible à 158° en se décomposant, tandis que la réduction de ce

même acide au moyen du sulfure d'ammonium alcoolique le convertit en *carbostyryle*.



Ce dernier composé est une oxyquinoléine et sera décrit avec ces corps.

L'acide o. nitrocinnamique montre encore sa tendance à former des chaînes fermées par sa transformation en indol qui a lieu lorsque l'on le chauffe avec la poudre de zinc.



L'*acide métanitrocinnamique* cristallise en fines aiguilles jaunes fusibles à 196°. Son éther fond à 78°. Par réduction, il fournit l'acide *méta amidocinnamique* fusible à 180°.

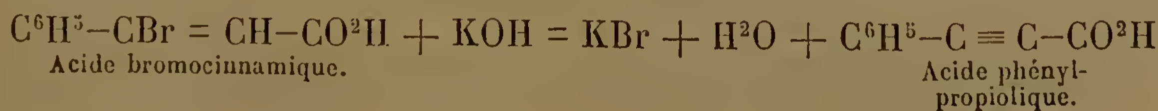
L'*acide p. nitrocinnamique,* qui se forme en même temps que le dérivé ortho et peut en être séparé grâce à sa faible solubilité dans l'alcool, forme des prismes jaunes fusibles sans décomposition à 285°. Son éther fond à 138°,5. Les réducteurs le transforment en acide *p. amidocinnamique* fusible à 175°.

L'acide sulfurique fumant dissout l'acide cinnamique et donne un mélange de deux acides sulfonés $C^6H^4 < {C^3H^3O^2 \atop SO^3H}$, que l'on peut séparer grâce à l'inégale solubilité de leurs sels de baryum. Le moins soluble correspond à l'acide para ; celui-ci cristallise en grands prismes renfermant cinq molécules d'eau de cristallisation. Son *sel de baryum* renferme 1 molécule d'eau.

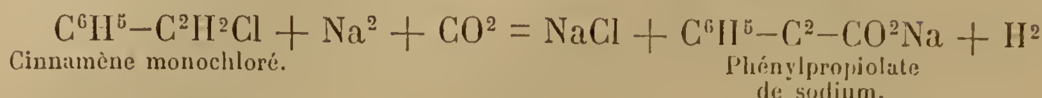
L'acide *ortho* $C^9H^8SO^5,3H^2O$ forme de petits cristaux se décomposant déjà à 80°. Son sel de baryum cristallise avec 3 molécules d'eau.

ACIDE PHÉNYLPROPIOLIQUE.

971. — Lorsque l'on traite par la potasse alcoolique les acides chloro ou bromocinnamiques, ou le dibromure d'acide cinnamique, on leur enlève de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique et il se forme un acide acétylénique qui est l'acide phénylpropiolique.



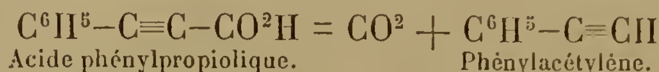
Ce même acide prend naissance par l'action du sodium et de l'acide carbonique sur le cinnamène monochloré.



$$C^6H^5-C^2H^2Cl + Na^2 + CO^2 = NaCl + C^6H^5-C^2-CO^2Na + H^2$$

Cinnamène monochloré. Phénylpropiolate de sodium.

Cet acide cristallise en prismes asymétriques, fusibles à 136°, sublimables. Il se décompose quand on le chauffe brusquement en acide carbonique et phénylacétylène (Glaser).



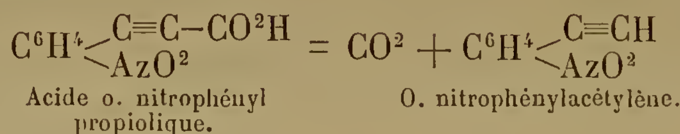
$$C^6H^5-C{\equiv}C-CO^2H = CO^2 + C^6H^5-C{\equiv}CH$$

Acide phénylpropiolique. Phénylacétylène.

Son *éther* $C^9H^5O^2C^2H^5$ est liquide et bout en se décomposant partiellement à 260—270°.

On obtient de même les acides nitrophénylpropioliques, en traitant les acides nitrocinnamiques par le brome, et décomposant par la potasse alcoolique les bromures formés.

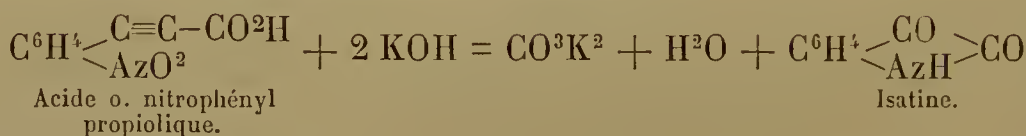
L'*acide o. nitrophénylpropiolique* $C^6H^4{<}^{C\equiv C-CO^2H}_{AzO^2}$ cristallise en aiguilles qui se décomposent avec explosion à 155°. Lorsque l'on le chauffe avec de l'eau, il se dédouble en acide carbonique et o. nitrophénylacétylène.



$$C^6H^4{<}^{C\equiv C-CO^2H}_{AzO^2} = CO^2 + C^6H^4{<}^{C\equiv CH}_{AzO^2}$$

Acide o. nitrophényl propiolique. O. nitrophénylacétylène.

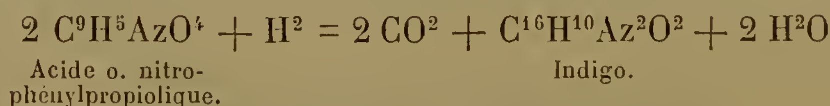
Les alcalis le convertissent en isatine.



$$C^6H^4{<}^{C\equiv C-CO^2H}_{AzO^2} + 2\,KOH = CO^3K^2 + H^2O + C^6H^4{<}^{CO}_{AzH}{>}CO$$

Acide o. nitrophényl propiolique. Isatine.

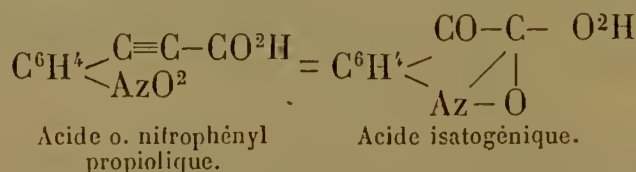
Certains réducteurs, tels que le saccharose, l'hydrogène sulfuré ou le sulfate ferreux, le transforment en indigo :



$$2\,C^9H^5AzO^4 + H^2 = 2\,CO^2 + C^{16}H^{10}Az^2O^2 + 2\,H^2O$$

Acide o. nitrophénylpropiolique. Indigo.

L'acide sulfurique concentré convertit l'acide nitrophénylpropiolique, ou mieux son éther, en un isomère, l'*éther isatogénique* (A. Baeyer).



$$C^6H^4{<}^{C\equiv C-CO^2H}_{AzO^2} = C^6H^4{<}^{CO-C-O^2H}_{Az-O}$$

Acide o. nitrophényl propiolique. Acide isatogénique.

L'éther nitrophénylpropiolique cristallise en grandes tables fu-

sibles à 60°, et l'éther isatogénique en aiguilles jaunes fusibles à 115°.

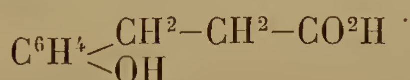
Lorsque l'on dissout l'acide nitré dans un grand excès d'ammoniaque et que l'on ajoute du sulfate ferreux, on le convertit en acide o. amido phénylpropiolique $C^6H^4<^{C^3HO^2}_{AzH^2}$ qui forme des aiguilles incolores, se décomposant sans fondre vers 125° en acide carbonique et amidophénylacétylène.

ACIDE MÉLILOTIQUE.

972. — Aux acides hydrocinnamique et cinnamique se rattachent des acides phénols dont un certain nombre se rencontrent dans la nature et ont pu être obtenus artificiellement.

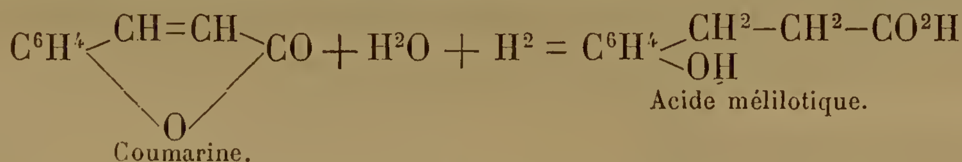
Les trois acides oxyhydrocinnamiques ont été obtenus par les procédés de synthèse habituels des acides phénols; mais on les prépare plus aisément par hydrogénation des dérivés correspondants de l'acide cinnamique.

L'acide *mélilotique* ou *hydro o. coumarique*.



$$C^6H^4<^{CH^2-CH^2-CO^2H}_{OH}$$

se rencontre, en même temps que la coumarine, dans le *mélilot officinal*. On l'obtient facilement en faisant réagir l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium sur la coumarine.



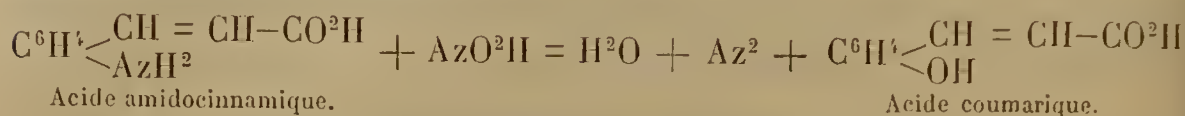
L'acide mélilotique donne avec le chlorure ferrique une belle coloration bleue. Il cristallise en longs prismes fusibles à 82°, un peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.

L'acide *hydro m. coumarique* forme des aiguilles fusibles à 111°; l'acide *para* se rencontre dans l'urine humaine, où il provient vraisemblablement du dédoublement de la tyrosine. Il forme de petits cristaux clinorhombiques fusibles à 128°, assez solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue, et avec le nitrate mercurique la réaction de la tyrosine.

ACIDES COUMARIQUES.

973. — L'acide *o. coumarique* ou *o. oxycinnamique* se rencontre

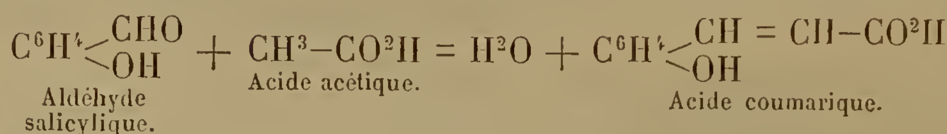
fréquemment dans la nature soit libre, soit à l'état d'anhydride (coumarine). Il forme le principe odorant des fèves de Tonka, du Mélilot, etc. On l'obtient en dissolvant 1 partie d'acide o. amidocinnamique dans 30 p. d'eau et 1 p. d'acide sulfurique, ajoutant la quantité voulue de nitrite de sodium, et faisant bouillir tant qu'il se dégage de l'azote.



$$C^6H^4{<}^{CH = CH-CO^2H}_{AzH^2} + AzO^2H = H^2O + Az^2 + C^6H^4{<}^{CH = CH-CO^2H}_{OH}$$

Acide amidocinnamique. Acide coumarique.

L'acide coumarique se forme également lorsque l'on traite l'aldéhyde salicylique par l'anhydride acétique (Perkin)



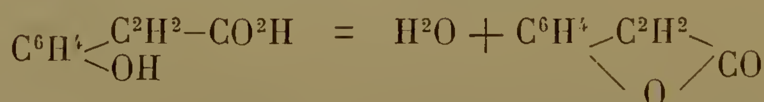
$$C^6H^4{<}^{CHO}_{OH} + CH^3-CO^2H = H^2O + C^6H^4{<}^{CH = CH-CO^2H}_{OH}$$

Aldéhyde salicylique. Acide acétique. Acide coumarique.

L'acide o. coumarique cristallise en longues aiguilles fusibles à 207°, sublimables, non volatiles avec la vapeur d'eau. Il est soluble dans l'eau bouillante et l'alcool, presque insoluble dans l'éther et le chloroforme. Sa solution aqueuse ne se colore pas par le chlorure ferrique.

Il forme deux séries d'éthers, suivant que c'est l'oxhydrile alcoolique ou phénolique qui est éthérifié. L'*acide méthylcoumarique* $C^6H^4{<}^{C^2H^2CO^2H}_{OCH^3}$ s'obtient en dissolvant la coumarine dans la soude caustique et faisant bouillir la solution avec de l'iodure de méthyle. Il cristallise en prismes fusibles à 88°. Le *méthyl coumarate de méthyle* $C^6H^4{<}^{C^2H^2-CO^2CH^3}_{OCH^3}$, qui se produit en chauffant une solution d'acide coumarique dans l'alcool méthylique avec un peu d'acide chlorhydrique, est un liquide odorant, bouillant à 275°.

L'acide o. coumarique perd facilement une molécule d'eau en donnant un anhydride qui est la *coumarine :*



$$C^6H^4{<}^{C^2H^2-CO^2H}_{OH} = H^2O + C^6H^4{<}^{C^2H^2}_{O}{>}CO$$

La coumarine existe, mélangée avec l'acide coumarique et l'acide mélilotique, dans le mélilot, la fève Tonka, l'*Asperula odorata*, etc. On peut l'en extraire en épuisant ces plantes par l'alcool, chassant l'alcool, dissolvant le résidu dans l'eau bouillante, décolorant par le noir animal, puis faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante.

La coumarine cristallise en lames orthorhombiques fusibles à 67°, distillant sans altération à 291°. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on la fait bouillir quelque temps avec de la lessive de potasse concentrée, elle s'hydrate et se transforme en coumarate de potassium.



Inversement, l'acide coumarique se convertit en coumarine quand on le chauffe avec de l'anhydride acétique.

L'odeur agréable de la coumarine la fait employer en parfumerie, et pour cet usage on emploie la coumarine synthétique préparée au moyen de l'aldéhyde salicylique et de l'anhydride acétique.

Les acides méta et para coumariques se préparent de même soit en partant des aldéhydes oxybenzoïques, soit avec les acides amidocinnamiques.

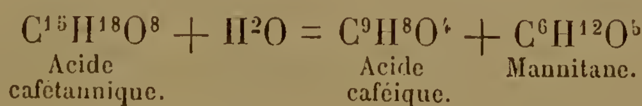
L'acide *m. coumarique* cristallise en prismes fusibles à 191°, facilement solubles dans l'eau bouillante; l'*acide p. oxycoumarique* fond à 206°.

ACIDES DIOXYCINNAMIQUES.

974. — On connaît cinq acides dioxycinnamiques isomères. Deux seulement de ces corps nous intéressent, ce sont l'acide caféique et l'acide ombellique :



L'acide caféique existe dans la ciguë vireuse (*Cicuta virosa*); il prend naissance dans le dédoublement de l'acide cafétannique par la potasse caustique.



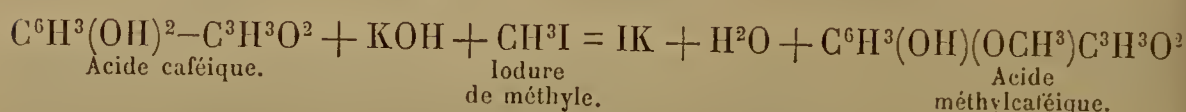
On le prépare en chauffant une heure l'extrait aqueux de café avec la potasse caustique, acidulant par l'acide sulfurique, puis épuisant par l'éther. On évapore l'éther, on dissout le résidu dans

l'eau bouillante, on le décolore par le noir animal et on le fait cristalliser par refroidissement. On obtient ainsi 12 p. 100 du poids de l'extrait (Hlasiwetz).

Il cristallise en prismes clinorhombiques jaunes, très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau bouillante. Cette solution se colore en vert par le chlorure ferrique. Il se dissout dans les alcalis en formant des sels bien cristallisés ; ses solutions alcalines attirent vivement l'oxygène de l'air en se colorant en brun.

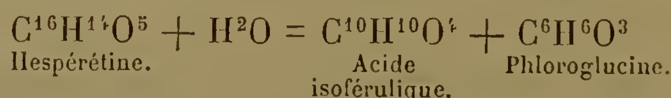
Lorsque l'on le fond avec la potasse caustique, il se convertit en acide protocatéchique, ce qui fixe sa formule.

L'acide caféique contient deux oxhydriles phénoliques susceptibles d'être éthérifiés, soit par les anhydrides acides, soit par l'iodure de méthyle et la soude caustique.



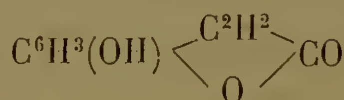
L'acide $C^6H^3(C^3H^3O^2)_{(1)}(OCH^3)_{(3)}(OH)_{(4)}$ existe dans l'asa fœtida et est désigné sous le nom d'*acide férulique*. On le prépare en précipitant par l'acétate de plomb une solution alcoolique d'asa fœtida, lavant le précipité à l'alcool et le décomposant par l'acide sulfurique étendu. L'acide se précipite et est purifié par cristallisations dans l'alcool. Il cristallise en prismes fusibles à 168°, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante.

L'acide monométhylcaféique isomère, ou *acide isoférulique* $C^6H^3(C^3H^3O^2)_{(1)}(OH)_{(3)}(OCH^3)_{(4)}$, se forme en même temps que le précédent au moyen de l'acide caféique. Il prend aussi naissance dans le dédoublement de l'hespérétine par la potasse.

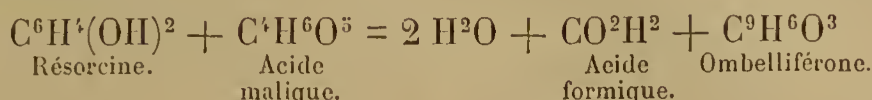


Il cristallise en aiguilles fusibles à 228°, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool; la solution ne se colore pas par le chlorure ferrique.

L'*acide ombellique* se forme par hydratation de son anhydride, l'ombelliférone, au moyen de la potasse caustique. Il se décompose sans fondre vers 250°. L'*ombelliférone*



se forme par distillation sèche de la résine des ombellifères. On l'obtient également en chauffant l'acide malique avec la résorcine et l'acide sulfurique.



$$C^6H^4(OH)^2 + C^4H^6O^5 = 2\,H^2O + CO^2H^2 + C^9H^6O^3$$

Résorcine. — Acide malique. — Acide formique. — Ombelliférone.

Elle cristallise en fines aiguilles fusibles à 223°, peu solubles dans l'eau même bouillante et dans l'éther, solubles dans l'alcool. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et la solution présente une belle fluorescence bleue.

ACIDES PHÉNYLLACTIQUES.

975. — L'acide *phényl β lactique* se forme quand on fait bouillir avec de l'eau l'acide phénylbromopropionique.



$$C^6H^5{-}CHBr{-}CH^2{-}CO^2H + H^2O = HBr + C^6H^5{-}CH(OH){-}CH^2{-}CO^2H$$

Acide phénylbromopropionique. — Acide phényllactique.

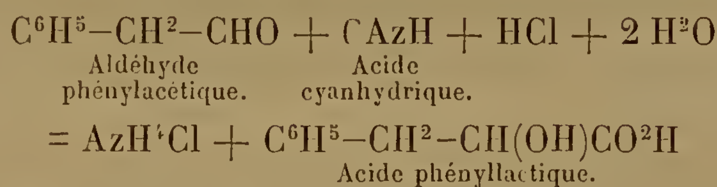
Il cristallise en prismes fusibles à 93°, se décomposant à une température plus élevée en acide cinnamique et eau.



$$C^6H^5{-}CH.OH{-}CH^2{-}CO^2H = H^2O + C^6H^5{-}CH = CH{-}CO^2H$$

Acide phényllactique. — Acide cinnamique.

L'acide *phényl α lactique* s'obtient aisément par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur un mélange d'aldéhyde phénylacétique et d'acide cyanhydrique (Erlenmeyer).



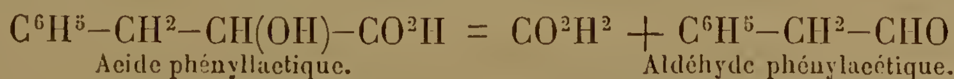
$$C^6H^5{-}CH^2{-}CHO + CAzH + HCl + 2\,H^2O$$

Aldéhyde phénylacétique. — Acide cyanhydrique.

$$= AzH^4Cl + C^6H^5{-}CH^2{-}CH(OH)CO^2H$$

Acide phényllactique.

Il cristallise en grands prismes fusibles à 97°, se décomposant à 130° en acide formique et aldéhyde phénylacétique.



$$C^6H^5{-}CH^2{-}CH(OH){-}CO^2H = CO^2H^2 + C^6H^5{-}CH^2{-}CHO$$

Acide phényllactique. — Aldéhyde phénylacétique.

TYROSINE.

976. — A cet acide nous devons rattacher la tyrosine qui a pour formule $C^6H^4 \begin{cases} CH^2{-}CH(AzH^2){-}CO^2H. \\ OH \end{cases}$

La tyrosine a été découverte en 1846 par Liebig qui l'obtint en fondant la caséine avec la potasse. Elle prend naissance par le dédoublement des matières albuminoïdes sous l'influence de la

putréfaction ou de la baryte; enfin on la rencontre dans le sang, dans l'urine, dans les végétaux, où elle constitue vraisemblablement un produit de destruction des matières albuminoïdes.

On prépare la tyrosine en chauffant pendant 16 heures au réfrigérant ascendant 2 parties de corne râpée avec 1 partie d'acide sulfurique et 10 parties d'eau. La liqueur, concentrée, laisse d'abord déposer du sulfate de calcium, puis de la tyrosine impure, mélangée de leucine. On lave à l'eau froide pour enlever cette dernière, puis on fait bouillir le résidu avec de la lessive de soude étendue, on filtre, et on sursature le liquide par de l'acide acétique; la tyrosine se dépose. On la purifie en la faisant cristalliser dans l'ammoniaque aqueuse. On obtient ainsi en tyrosine 1 p. 100 du poids de la corne employée (Staedeler).

Elle cristallise en aiguilles groupées en étoiles, fusibles sans décomposition à 235°. Elle est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool même bouillant, assez soluble dans l'ammoniaque aqueuse qui ne s'y combine pas. La solution aqueuse ne précipite ni par l'acétate, ni par le sous-acétate de plomb; elle précipite par l'acétate de plomb ammoniacal.

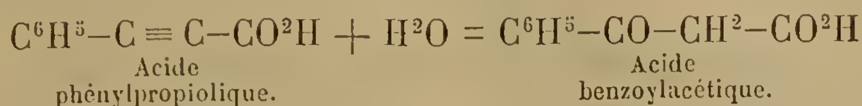
Lorsque l'on traite la tyrosine par du nitrate mercurique nitreux (réactif de Millon), il se développe une belle coloration rouge. Cette réaction, extrêmement sensible, appartient également aux matières albuminoïdes dont la tyrosine est un produit de dédoublement constant; aussi M. A. Gautier admet-il que cette réaction des matières albuminoïdes appartient au noyau tyrosine qui y préexisterait.

La tyrosine étant un acide amidé peut s'unir avec les acides et avec les bases; ainsi on obtient le *chlorhydrate de tyrosine* $C^9H^{11}AzO^3HCl$ en dissolvant la tyrosine dans l'acide chlorhydrique concentré; ce chlorhydrate se dissocie quand on le traite par un excès d'eau. De même, la tyrosine se dissout dans l'eau de baryte, et il se dépose par refroidissement des lamelles nacrées d'un sel de baryum $C^9H^9AzO^3Ba, 2H^2O$; toutefois la tyrosine ne se combine pas avec l'ammoniaque.

ACIDE BENZOYLACÉTIQUE $C^6H^5—CO—CH^2CO^2H$.

977. — A l'acide β phényllactique correspond un acide acétonique, l'*acide benzoylacétique*. Cet acide prend naissance par

hydratation de l'acide phénylpropiolique ou des acides bromocinnamiques au moyen de l'acide sulfurique (Baeyer).

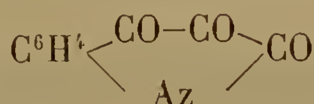


$$C^6H^5-C\equiv C-CO^2H + H^2O = C^6H^5-CO-CH^2-CO^2H$$

Acide phénylpropiolique. — Acide benzoylacétique.

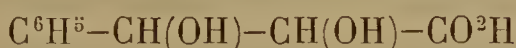
Il cristallise en aiguilles microscopiques fusibles à 103° avec perte d'acide carbonique. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. L'hydrogénation par l'amalgame de sodium le convertirait probablement en acide phényllactique.

L'*acide phénylglyoxylformique* $C^6H^5-CO-CO-CO^2H$ n'a pas été isolé, mais on connaît son dérivé o. amidé, l'*acide quinisatique* dont l'anhydride ou *quinisatine*



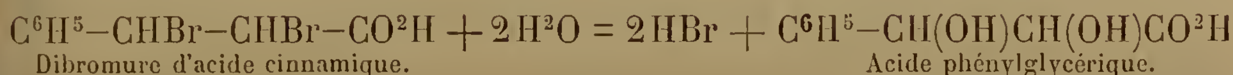
se rattache au carbostyryle.

Enfin, on obtient l'*acide phénylglycérique :*



$$C^6H^5-CH(OH)-CH(OH)-CO^2H$$

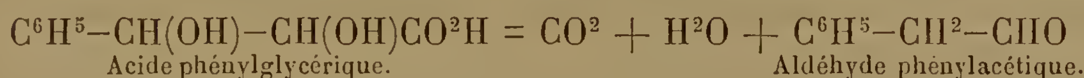
en chauffant avec de l'eau sous pression le dibromure d'acide cinnamique.



$$C^6H^5-CHBr-CHBr-CO^2H + 2H^2O = 2HBr + C^6H^5-CH(OH)CH(OH)CO^2H$$

Dibromure d'acide cinnamique. — Acide phénylglycérique.

Il cristallise en lamelles fusibles sans décomposition à 143°, et se dédouble à 160° en acide carbonique et aldéhyde phénylacétique.

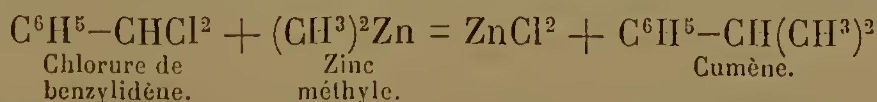


$$C^6H^5-CH(OH)-CH(OH)CO^2H = CO^2 + H^2O + C^6H^5-CH^2-CHO$$

Acide phénylglycérique. — Aldéhyde phénylacétique.

CUMÈNE

978. — La distillation sèche de l'acide cuminique avec un excès de chaux ou de baryte fournit un hydrocarbure C^9H^{12} qui reçut le nom de *cumène* (Gehrard et Cahours). Ce cumène est identique avec l'isopropylbenzine et peut être obtenu par synthèse, soit en traitant le chlorure de benzylidène par le zinc méthyle (Liebmann) :

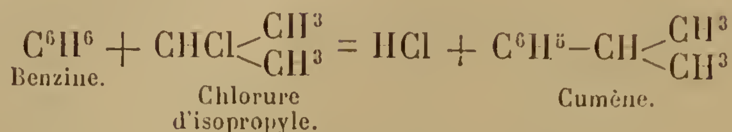


$$C^6H^5-CHCl^2 + (CH^3)^2Zn = ZnCl^2 + C^6H^5-CH(CH^3)^2$$

Chlorure de benzylidène. — Zinc méthyle. — Cumène.

soit en traitant, en présence de chlorure d'aluminium, la benzine

par le chlorure de propyle, le chlorure d'isopropyle ou le chlorure d'allyle (Gustavson, Silva).


$$C^6H^6 + CHCl{<}^{CH^3}_{CH^3} = HCl + C^6H^5{-}CH{<}^{CH^3}_{CH^3}$$
Benzine. Chlorure d'isopropyle. Cumène.

Le chlorure de propyle normal fournit de l'isopropylbenzine, parce que, en présence de chlorure d'aluminium, il se transforme d'abord en chlorure d'isopropyle.

Le cumène est un liquide bouillant à 152°, ayant à 0° une densité de 0,879.

L'acide chromique le convertit en acide benzoïque et acide carbonique.

Le brome réagit à froid sur le cumène en donnant le *para bromocumène* $C^6H^4(Br)_{(4)}C^3H^7{}_{(1)}$ qui est liquide et bout à 218-220°. L'acide chromique le convertit en acide p. bromobenzoïque.

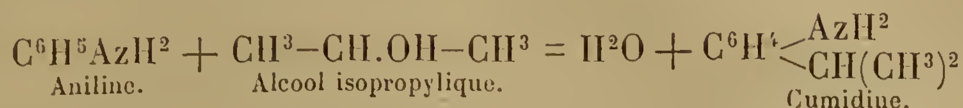
On connaît également l'o. bromocumène $C^6H^4(Br)_{(2)}C^3H^7{}_{(1)}$ qui ne se forme pas directement, mais prend naissance par l'action du perbromure de phosphore sur l'ortho cuménol. Il est également liquide et bout à 205°.

Le cumène se dissout facilement à chaud dans l'acide sulfurique additionné d'acide sulfurique fumant. Il se forme un mélange des acides ortho et para cumène sulfoniques que l'on peut séparer, grâce à l'inégale solubilité de leurs sels de baryum. L'*o. cumène sulfonate de baryum* $[C^6H^4(C^3H^7)_{(1)}SO^3{}_{(2)}]^2Ba,3H^2O$ est assez soluble dans l'eau; le sel *para*, qui se forme en proportion plus grande, est moins soluble, et surtout est moins soluble à chaud qu'à froid. Cette particularité est souvent utilisée pour caractériser le cumène.

Le cumène se dissout dans l'acide azotique fumant refroidi à 0° et l'eau en précipite un *nitrocumène* $C^6H^4(AzO^2)(C^3H^7)$ qui est un liquide se prenant en masse dans un mélange d'acide carbonique et d'éther, et fondant à − 35°. Il distille avec la vapeur d'eau. Il se produit en même temps une petite quantité de *trinitrocumène* $C^6H^2(AzO^2)^3C^3H^7$ qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 109°.

La réduction du nitrocumène par le sulfhydrate d'ammoniaque fournit une *cumidine* $C^6H^4(AzH^2)C^3H^7$ qui est vraisemblablement un dérivé *para;* c'est un liquide bouillant à 225°, se congelant dans un mélange réfrigérant. On obtient la même base en chauf-

fant à 280° un mélange à parties égales d'aniline, d'alcool isopropylique et de chlorure de zinc.

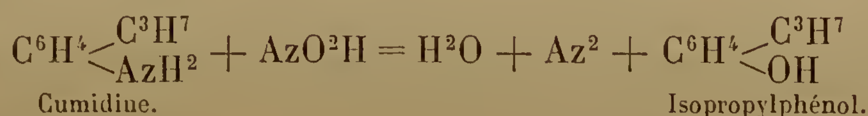


$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5AzH^2} + \underset{\text{Alcool isopropylique.}}{CH^3{-}CH.OH{-}CH^3} = H^2O + \underset{\text{Cumidine.}}{C^6H^4{<}{}^{AzH^2}_{CH(CH^3)^2}}$$

La cumidine est liquide et bout à 225°. Elle se prend dans un mélange réfrigérant en tables quadratiques facilement fusibles. Elle est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans les autres dissolvants. Ses dissolutions sont neutres au tournesol ; elles donnent avec le bois de pin la même réaction que l'aniline et la toluidine, mais ne se colorent pas par les hypochlorites. Enfin, elles précipitent les sels de fer, mais non ceux de zinc et d'aluminium.

ISOPROPYLPHÉNOLS.

979. — Lorsque l'on fond avec la potasse caustique les acides cumène sulfoniques, on obtient les isopropylphénols correspondants (Spica). On obtient également ces composés en faisant réagir le nitrite de sodium sur la cumidine.



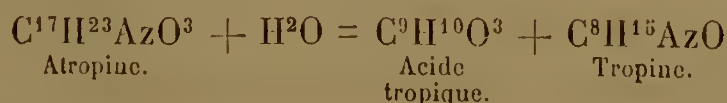
$$\underset{\text{Cumidine.}}{C^6H^4{<}{}^{C^3H^7}_{AzH^2}} + AzO^2H = H^2O + Az^2 + \underset{\text{Isopropylphénol.}}{C^6H^4{<}{}^{C^3H^7}_{OH}}$$

L'*o. isopropylphénol* est un liquide bouillant à 212°, se prenant dans un mélange réfrigérant en une masse solide fusible à 15°, restant facilement en surfusion. Il est peu soluble dans l'eau, et cette solution se colore par le perchlorure de fer, d'abord en violet, puis en vert. Son *éther méthylique* $C^6H^4(OCH^3)\,(C^3H^7)$ est un liquide bouillant à 198°.

Le p. isopropylphénol, ou *cumophénol*, cristallise en prismes fusibles à 61°, bouillant à 228°. Le chlorure ferrique colore sa solution alcoolique en vert et sa solution aqueuse en bleu.

ACIDE HYDRATROPIQUE.

980. — Lossen découvrit parmi les produits de dédoublement de l'alcaloïde de la belladone, l'atropine, un acide auquel il donna le nom d'*acide tropique*.



$$\underset{\text{Atropine.}}{C^{17}H^{23}AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Acide tropique.}}{C^9H^{10}O^3} + \underset{\text{Tropine.}}{C^8H^{15}AzO}$$

Cet acide est en relation très étroite avec plusieurs acides qui sont :

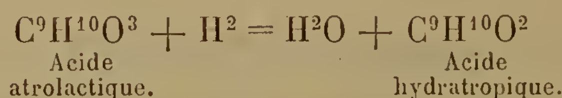
L'acide *hydratropique* ou α phénylpropionique $C^6H^5-CH<^{CH^3}_{CO^2H}$

L'acide *atropique* ou α phénylacrylique $C^6H^5-C\lessgtr^{CH^2}_{CO^2H}$

L'acide *tropique* ou α phényllactique $C^6H^5CH<^{CH^2OH}_{CO^2H}$

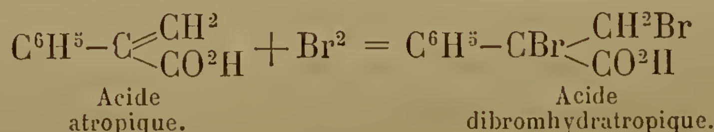
Et l'acide *atrolactique* $C^6H^5-C(OH)<^{CH^3}_{CO^2H}$.

L'acide *hydratropique* prend naissance au moyen de l'acide atropique par fixation directe d'hydrogène, ou par l'action de l'acide iodhydrique à froid sur l'acide atrolactique.



$$\underset{\text{Acide atrolactique.}}{C^9H^{10}O^3} + H^2 = H^2O + \underset{\text{Acide hydratropique.}}{C^9H^{10}O^2}$$

Il est liquide, bout à 264° et passe avec la vapeur d'eau. Le permanganate de potassium l'oxyde et le convertit d'abord en acide atrolactique, puis en acide benzoïque. Lorsque l'on fixe sur l'acide atropique, non plus de l'hydrogène, mais de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique, ou du brome, on obtient les acides hydratropiques substitués.



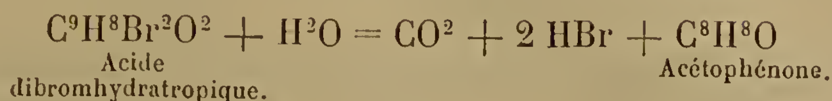
$$\underset{\text{Acide atropique.}}{C^6H^5-C\lessgtr^{CH^2}_{CO^2H}} + Br^2 = \underset{\text{Acide dibromhydratropique.}}{C^6H^5-CBr<^{CH^2Br}_{CO^2H}}$$

L'*acide α bromhydratropique* $C^6H^5CBr<^{CH^3}_{CO^2H}$ peut aussi être obtenu par l'action du bromure de phosphore sur l'acide atrolactique. Il cristallise en tables clinorhombiques fusibles à 93°, très solubles dans la benzine.

L'*acide β bromhydratropique* $C^6H^5-CH<^{CH^2Br}_{CO^2H}$ fond également à 93° ; il est moins soluble que le précédent dans la benzine, et se dédouble avec la plus grande facilité quand on le chauffe avec du carbonate de potassium en acide atropique et acide bromhydrique.

Enfin, l'*acide dibromhydratropique* $C^6H^5-CBr<^{CH^2Br}_{CO^2H}$ se dépose de sa solution chloroformique en aiguilles fusibles à 115°. L'ébul-

lition avec l'eau le dédouble en acétophénone, acides bromhydrique et carbonique :

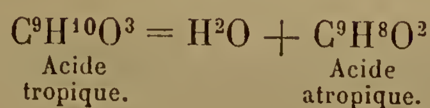


$$C^9H^8Br^2O^2 + H^2O = CO^2 + 2\,HBr + C^8H^8O$$

Acide dibromhydratropique. — Acétophénone.

ACIDE ATROPIQUE

981. — L'acide atropique s'obtient dans le dédoublement de l'atropine par l'eau de baryte, non pas qu'il préexiste dans l'atropine, mais parce qu'il se forme aux dépens de l'acide tropique par perte d'eau :



$$C^9H^{10}O^3 = H^2O + C^9H^8O^2$$

Acide tropique. — Acide atropique.

On le prépare en chauffant pendant 15 heures 50 grammes d'atropine avec 100 grammes d'hydrate de baryum et un litre d'eau, puis on distille dans un courant de vapeur. On filtre la solution chaude, et on la précipite par l'acide chlorhydrique ; on sépare le précipité par le filtre, et on épuise la liqueur par l'éther pour enlever le reste de l'acide tropique. Le résidu de la distillation de l'éther et le précipité séparé tout d'abord sont purifiés par cristallisation dans l'alcool étendu de son volume d'eau (Fittig et Wurster).

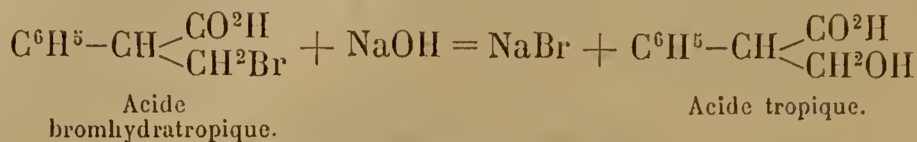
L'acide atropique cristallise en tables clinorhombiques fusibles à 106°, bouillant à 267°. Il peut être entraîné par un courant de vapeur d'eau. Il est très peu soluble dans l'alcool et le sulfure de carbone. Son sel de calcium $(C^9H^7O^2)^2Ca,5H^2O$ cristallise en prismes clinorhombiques assez solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse ne précipite pas les sels de manganèse, ce qui permet de le distinguer de son isomère, l'acide cinnamique. La fusion avec les alcalis le dédouble en acide formique et acide phénylacétique.

Dans le dédoublement de l'atropine par l'acide chlorhydrique étendu, on rencontre à côté de l'acide atropique deux isomères désignés sous les noms d'*acides isatropiques* α et β, fusibles, le premier à 237°, et le second à 206°. Ces acides ont vraisemblablement une formule double de celle de l'acide atropique.

ACIDE TROPIQUE.

982. — Lorsque, dans la saponification de l'atropine par l'eau de baryte, on a soin de ne pas dépasser la température de 60°, on

obtient de l'acide tropique ou phényllactique. Ce même acide se forme, en traitant l'acide β bromhydratropique par la lessive de soude :

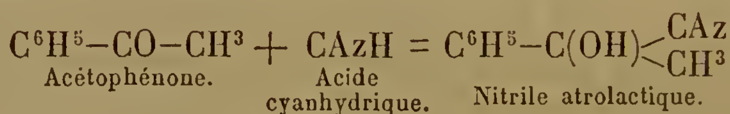


$$C^6H^5{-}CH{<}^{CO^2H}_{CH^2Br} + NaOH = NaBr + C^6H^5{-}CH{<}^{CO^2H}_{CH^2OH}$$

Acide bromhydratropique. — Acide tropique.

Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 117°, non volatiles avec la vapeur d'eau. Il est presque insoluble à froid dans la benzine et le sulfure de carbone.

Son isomère, l'*acide atrolactique* $C^6H^5(COH){<}^{CO^2H}_{CH^3}$ se forme par saponification de l'acide α bromhydratropique, ainsi que par oxydation de l'acide hydratropique par le permanganate de potassium. Son dérivé éthoxylé a été obtenu de synthèse en traitant l'acétophénone ou méthylphénylcarbonyle par une solution d'acide cyanhydrique :



$$C^6H^5{-}CO{-}CH^3 + CAzH = C^6H^5{-}C(OH){<}^{CAz}_{CH^3}$$

Acétophénone. — Acide cyanhydrique. — Nitrile atrolactique.

puis saponifiant le nitrile formé par l'acide chlorhydrique concentré (Spiegel). Dans cette préparation, on obtient surtout de l'acide atropique, l'acide atrolactique qui se forme perdant de l'eau sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

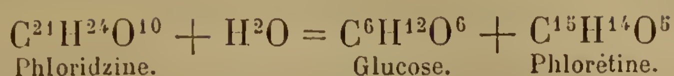
L'acide atrolactique cristallise en tables orthorhombiques fusibles à 93°, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante. Son sel de baryum $(C^9H^9O^3)^2Ba,2H^2O$ forme des croûtes cristallines.

ACIDE PHLORÉTIQUE.

983. — L'écorce des poiriers, des pommiers, des pruniers, renferme un glucoside, la *phloridzine* $C^{21}H^{24}O^{10},2H^2O$, que l'on en retire en épuisant ces écorces par l'eau bouillante, décolorant ces solutions par le noir animal et les faisant cristalliser. La phloridzine forme des prismes peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, fusibles à 106-109°. La phloridzine est employée en médecine; elle offre une propriété fort curieuse, celle de s'opposer à l'assimilation du glucose, de sorte qu'après son ingestion le glucose s'élimine par les urines.

Lorsque l'on fait bouillir la phloridzine avec les acides éten-

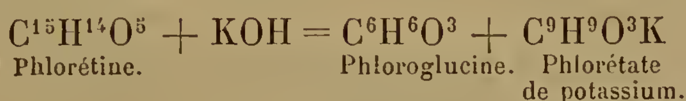
dus, elle s'hydrate et se convertit en glucose et en *phlorétine* :



$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{14}O^5$$

Phloridzine. — Glucose. — Phlorétine.

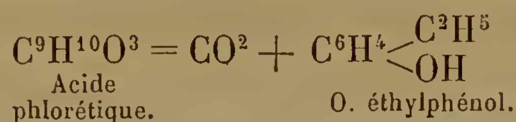
La phlorétine cristallise en paillettes incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans les alcalis. Cette dernière solution se dédouble à l'ébullition en phloroglucine et acide phlorétique (Hlasiwetz).



$$C^{15}H^{14}O^5 + KOH = C^6H^6O^3 + C^9H^9O^3K$$

Phlorétine. — Phloroglucine. — Phlorétate de potassium.

L'acide phlorétique forme des prismes fusibles à 129°, très solubles dans l'eau chaude et dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe avec la baryte, il se dédouble en acide carbonique et o. éthylphénol.



$$C^9H^{10}O^3 = CO^2 + C^6H^4<^{C^2H^5}_{OH}$$

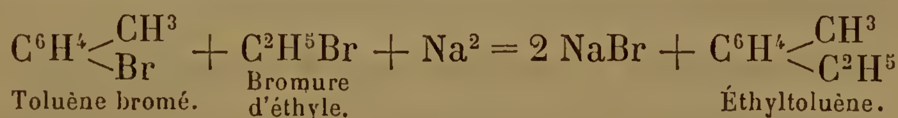
Acide phlorétique. — O. éthylphénol.

L'acide phlorétique est donc l'acide orthooxyhydratropique.

ÉTHYLTOLUÈNES $C^6H^4<^{CH^3}_{C^2H^5}$

984. — L'éthyltoluène peut exister sous trois modifications isomériques, suivant que les groupes CH^3 et C^2H^5 sont en position ortho, méta ou para. Ces trois modifications sont connues ; comme leurs dérivés ont des réactions analogues et qu'ils sont peu nombreux, nous les décrirons simultanément.

Les éthyltoluènes se forment par l'action du sodium sur un mélange de toluènes bromés et de bromure d'éthyle.



$$C^6H^4<^{CH^3}_{Br} + C^2H^5Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^4<^{CH^3}_{C^2H^5}$$

Toluène bromé. — Bromure d'éthyle. — Éthyltoluène.

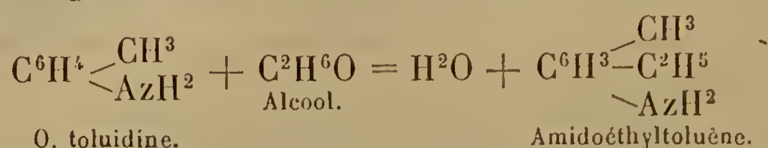
L'o. éthyltoluène est liquide et bout à 158-159°. L'oxydation le convertit d'abord en acide toluique. C'est donc le groupe C^2H^5 qui est oxydé le premier.

Le *m. éthyltoluène* est aussi liquide et bout à 158°. L'oxydation le transforme en acide isophtalique.

Le *p. éthyltoluène* bout à 161°. Lorsqu'on le dissout dans l'acide nitrique fumant et que l'on précipite le mélange par l'eau, on obtient deux éthyltoluènes dinitrés et un éthyltoluène trinitré. Ce dernier cristallise en prismes très peu solubles dans l'alcool

froid, fusibles à 92°. Les dérivés dinitrés sont, l'un liquide, et l'autre cristallisé en prismes fusibles à 52°.

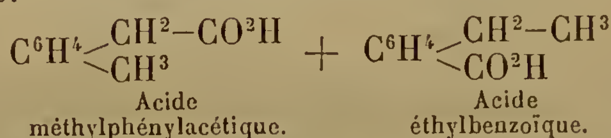
Bien que les dérivés mononitrés des éthyltoluènes ne soient pas connus, on a pu obtenir un *amidoéthyltoluène* en chauffant à 270° molécules égales d'o. toluidine, d'alcool et de chlorure de zinc :



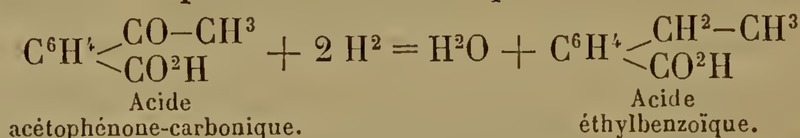
Celui-ci est liquide et bout à 229°. Son oxalate, très peu soluble dans l'eau, cristallise en lamelles.

ACIDES ÉTHYLBENZOÏQUES.

985. — Les trois éthyltoluènes devraient donner naissance à 6 acides, savoir trois acides méthylphénylacétiques et trois acides éthylbenzoïques.

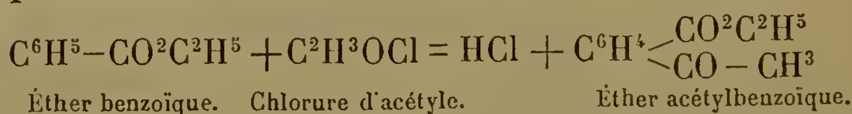


Deux de ces derniers seulement sont connus ; ce sont : l'acide *o. éthylbenzoïque* que l'on obtient en réduisant par l'acide iodhydrique l'acide acétophénone-carbonique :



Il cristallise en lamelles fusibles à 112°.

L'acide acétophénone-carbonique (ou acétylbenzoïque) prend naissance dans l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther benzoïque en présence de chlorure d'aluminium. Il fond à 114°.

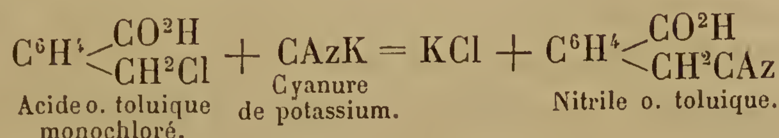


L'*acide p. éthylbenzoïque* s'obtient plus aisément par oxydation de la diéthylbenzine. Il cristallise en lamelles fusibles à 112°.

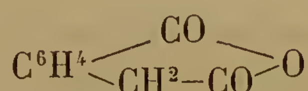
ACIDES HOMOPHTALIQUES.

986. — Les acides bibasiques correspondant aux éthyltoluènes sont désignés sous le nom d'acides homophtaliques. Tous trois sont connus ; ils n'ont pas été obtenus par oxydation directe des éthyltoluènes, cette oxydation fournissant uniquement les acides phtaliques comme acides bibasiques.

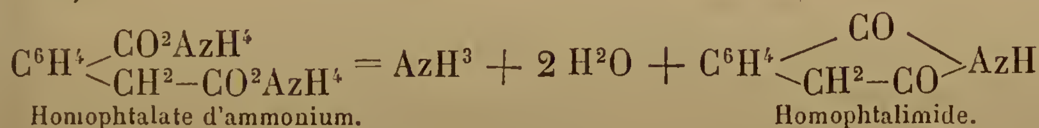
L'*acide homoorthophtalique* a été découvert par Hlasiwetz et Barth dans les produits de fusion des gommes résines avec les ılcalis ; on l'obtient plus aisément en traitant l'acide o. toluique nonochloré par le cyanure de potassium, puis saponifiant le nirile formé (Wislicenus).



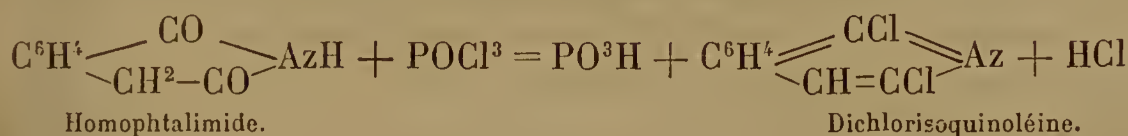
Ce procédé serait du reste applicable à la préparation des leux autres acides homophtaliques. Cet acide fond à 175° en perlant de l'eau et donnant un anhydride :



ıui se sublime en longues aiguilles fusibles à 141°. Lorsque l'on lissout l'acide dans l'ammoniaque, et qu'on le chauffe tant ıu'il se dégage de l'ammoniaque, on obtient l'homophtalimide Gabriel).



L'homophtalimide cristallise en prismes fusibles à 223°. L'oxy:hlorure de phosphore la convertit en chlorisoquinoléine :



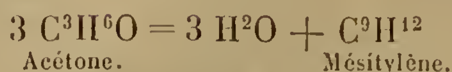
L'*acide homoisophtalique* se forme par oxydation de la diéthylenzine obtenue par l'action du chlorure d'éthyle sur la benzine n présence de chlorure d'aluminium. Il se sublime sans fondre . 200°, et ne donne pas d'anhydride comme l'acide ortho.

L'*acide homotéréphtalique* a été obtenu dans l'oxydation de la ·. propylisopropylbenzine au moyen de l'acide azotique étendu. Comme le précédent, il se sublime sans fusion préalable, mais il 'en distingue par son insolubilité presque complète dans tous les lissolvants.

MÉSITYLÈNE.

987. — Le mésitylène est la triméthylbenzine symétrique. Il a

été découvert par Kane dans les produits de l'action de l'acide sulfurique sur l'acétone.



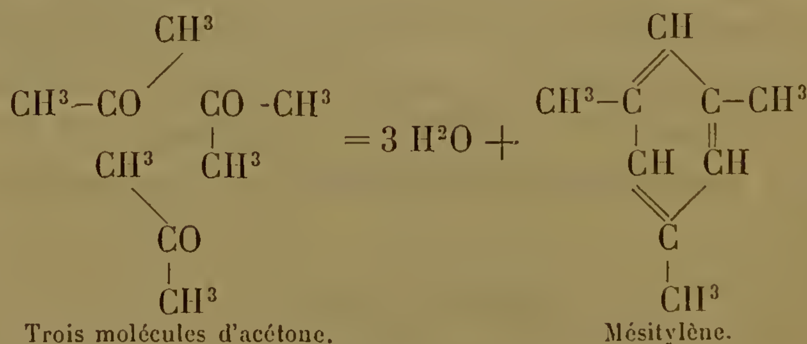
$$3\,C^3H^6O = 3\,H^2O + C^9H^{12}$$

Acétone. Mésitylène.

Pour le préparer, on introduit du sable et de l'acétone dans une cornue tubulée, et on y fait tomber peu à peu un égal volume d'acide sulfurique étendu d'un demi-volume d'eau. Au bout de 24 heures de contact, on distille ; il passe d'abord de l'acétone qui est employée pour une nouvelle préparation, puis une huile contenant beaucoup de mésitylène ; on la lave à plusieurs reprises à la soude et à l'eau, puis on la sèche et on la rectifie (Fittig). Le rendement est très faible.

Il est préférable de le retirer du cumène de la houille qui est un mélange de mésitylène et de pseudocumène, ou encore des portions passant entre 140 et 180° provenant de l'action du chlorure de méthyle sur le toluène ou sur le m. xylène en présence de chlorure d'aluminium. Ces hydrocarbures sont chauffés à 100° pendant 6 heures avec de l'acide sulfurique ordinaire ; on convertit en sels de baryum les acides sulfonés ainsi produits, et on en régénère les acides sulfonés. Si l'on chauffe une heure à 100° ce mélange d'acides avec de l'acide chlorhydrique ordinaire, l'acide pseudocumène sulfonique n'est pas altéré, tandis que l'acide mésitylène sulfoné est détruit ; il suffit de distiller dans un courant de vapeur d'eau pour obtenir le mésitylène pur.

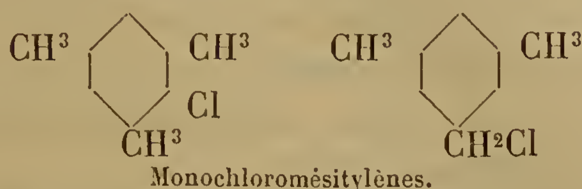
Le mésitylène est un liquide incolore, bouillant à 163°, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther ; il forme une combinaison picrique qui cristallise en belles lamelles jaunes, décomposables par l'ammoniaque et se dissociant à 100°. A cause même de son mode de formation en partant de l'acétone, le mésitylène est la triméthylbenzine symétrique.



Trois molécules d'acétone. Mésitylène.

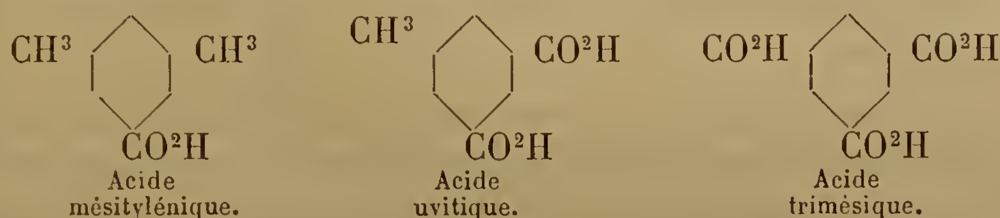
Cette formule est encore vérifiée par l'étude de ses produits de

substitution ; ainsi, on ne lui connaît que deux dérivés monosubstitués, l'un dans le noyau, l'autre dans la chaîne latérale.



Monochloromésitylènes.

L'oxydation du mésitylène donne naissance à trois acides qui en dérivent par remplacement successif des groupes CH^3 par des carboxyles CO^2H.



Acide mésitylénique. Acide uvitique. Acide trimésique.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DU MÉSITYLÈNE.

988. — Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans la vapeur de mésitylène, on remplace un ou deux atomes d'hydrogène des groupes CH^3 par du chlore. Le *monochlorométhylène* $C^6H^3(CH^3)^2(CH^2Cl)$ cristallise en prismes fusibles à 41°, bouillant à 260°,5 ; le *dichloromésitylène* $C^6H^3(CH^3)(CH^2Cl)^2$ cristallise en aiguilles fusibles à 41°,5, bouillant à 260° (Robinet et Colson).

Le chlore agit au contraire à froid en se substituant aux atomes d'hydrogène du noyau. Ainsi, on obtient les composés $C^6H^2Cl(CH^3)^3$, liquide bouillant à 204°, ne se solidifiant pas à —20°, et $C^6HCl^2(CH^3)^3$, en prismes fusibles à 59°, bouillant à 243°. Ce dernier possède une très forte tension de vapeur dès la température ordinaire ; ainsi, quand on distille avec la vapeur d'eau un mélange de monochloro et de dichloromésitylènes, celui-ci passe le premier, bien que son point d'ébullition soit plus élevé (Fittig).

Le brome donne des réactions semblables : le *bromomésitylène* $C^6H^3(CH^3)^2(CH^2Br)$ cristallise en longues aiguilles fusibles à 37°,5, bouillant sans décomposition à 230°, tandis que son isomère est liquide à 0° et bout à 225°. Les deux *dibromomésitylènes* sont : l'un $C^6H^3(CH^3)(CH^2Br)^2$, solide, fusible à 66°,4, l'autre $C^6HBr^2(CH^3)^3$ fusible à 60°, bouillant à 285°.

Lorsque l'on chauffe le mésitylène à 100° avec deux fois son poids d'acide sulfurique, il se dissout, et s'y combine en donnant naissance à l'acide *mésitylènesulfonique* $C^6H^2(SO^3H)(CH^3)^3$,

qui cristallise avec deux molécules d'eau en prismes non déliquescents, fusibles à 77°. Cet acide se décompose complètement en acide sulfurique et mésitylène, quand on le chauffe à 100° avec l'acide chlorhydrique concentré.

Son *sel de baryum* se dépose en lamelles anhydres très solubles à chaud, peu solubles à froid.

L'acide mésitylènesulfonique donne facilement quand on le traite par le chlore, le brome et l'acide azotique, des produits de substitution qui sont identiques à ceux que l'on obtient en dissolvant dans l'acide sulfurique concentré le mésitylène chloré, bromé ou nitré.

En employant, pour la préparation de l'acide mésitylène sulfonique, l'acide fumant au lieu de l'acide ordinaire, on obtient en outre l'acide *mésitylène disulfonique* $C^6H(SO^3H)^2(CH^3)^3$ que l'on sépare de l'acide monosulfoné, grâce à la solubilité dans l'alcool du sel de plomb de ce dernier acide. L'acide disulfoné forme des cristaux déliquescents ; son *sel de baryum* $C^6H(SO^3)^2Ba(CH^3)^3,3H^2O$ cristallise en aiguilles.

NITROMÉSITYLÈNES.

989. — Le mésitylène est à peine attaqué à froid par l'acide azotique fumant. D'autre part, lorsque l'on chauffe, l'acide nitrique agit surtout comme oxydant ; le meilleur procédé pour préparer le nitromésitylène consiste à dissoudre le mésitylène dans 4 fois son volume d'acide acétique cristallisable, à ajouter un volume d'acide azotique fumant, et à porter à l'ébullition pendant une heure et demie. On jette alors le mélange dans une grande quantité d'eau ; on lave à la soude, puis à l'eau, le liquide huileux qui se sépare et on le distille dans un courant de vapeur d'eau.

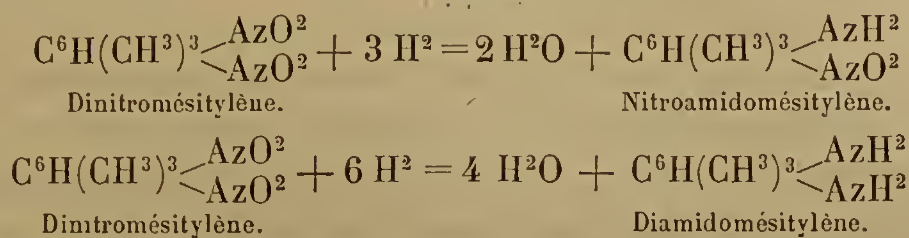
Le *nitromésitylène* $C^6H^2(AzO^2)(CH^3)^3$ cristallise en prismes fusibles à 44°, bouillant à 255°. Le mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique ne l'attaque pas.

En même temps que le mononitromésitylène, il se forme un dérivé dinitré et un dérivé trinitré. Le *dinitromésitylène* $C^6H(AzO^2)^2(CH^3)^3$ se forme plus facilement que le précédent; il cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 86°, facilement solubles dans l'alcool bouillant.

La formation du *trinitromésitylène* $C^6(AzO^2)^3(CH^3)^3$ exige la pré-

sence d'un grand excès d'acide nitrique fumant, ou même d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Il forme des prismes fusibles à 230°, presque insolubles dans l'alcool même bouillant, assez solubles dans l'acétone. Il donne des combinaisons cristallisées avec les hydrocarbures.

La réduction de ces divers composés nitrés fournit les amidomésitylènes ou les nitroamidomésitylènes.



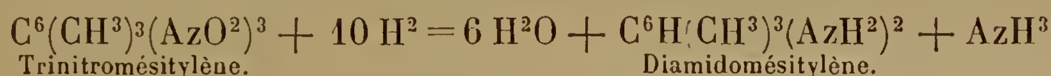
$$C^6H(CH^3)^3 \begin{smallmatrix} AzO^2 \\ AzO^2 \end{smallmatrix} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + C^6H(CH^3)^3 \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ AzO^2 \end{smallmatrix}$$

Dinitromésitylène. — Nitroamidomésitylène.

$$C^6H(CH^3)^3 \begin{smallmatrix} AzO^2 \\ AzO^2 \end{smallmatrix} + 6\,H^2 = 4\,H^2O + C^6H(CH^3)^3 \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{smallmatrix}$$

Dinitromésitylène. — Diamidomésitylène.

Toutefois, le trinitromésitylène ne fournit pas de base triamidée, cette dernière se décomposant par les agents réducteurs en diamidomésitylène et ammoniaque.



$$C^6(CH^3)^3(AzO^2)^3 + 10\,H^2 = 6\,H^2O + C^6H(CH^3)^3(AzH^2)^2 + AzH^3$$

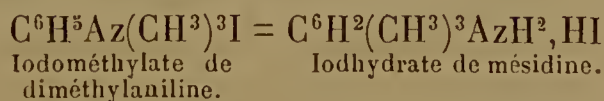
Trinitromésitylène. — Diamidomésitylène.

MÉSIDINE.

990. — L'amidomésitylène, ou *mésidine*, prend naissance lorsque l'on fait bouillir pendant longtemps le nitromésitylène avec l'étain et l'acide chlorhydrique.

On filtre la solution, on y précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, et on concentre la liqueur; le chlorhydrate de mésidine cristallise; pour avoir la base libre, on décompose son chlorhydrate par l'ammoniaque, et on épuise le liquide par l'éther qui fournit la mésidine par rectification (Fittig).

Cette base se produit également, en même temps que la pseudocumidine, quand on chauffe à 335° en tubes scellés l'iodométhylate de diméthylaniline (Hofmann).



$$C^6H^5Az(CH^3)^3I = C^6H^2(CH^3)^3AzH^2,HI$$

Iodométhylate de diméthylaniline. — Iodhydrate de mésidine.

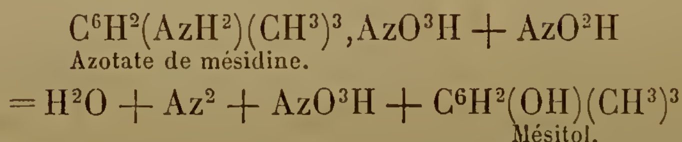
C'est un liquide incolore, bouillant à 227°, donnant un chlorhydrate cristallisé en aiguilles et un chlorostannite $(C^9H^{13}AzHCl)^2SnCl^2$, très peu soluble dans l'eau. C'est une base primaire; aussi quand on la traite par l'iodure de méthyle, puis par la soude, obtient-on une *diméthylmésidine* $C^6H^2(CH^3)^3Az(CH^3)^2$, liquide bouillant à 213°, ne se combinant plus avec l'iodure de méthyle.

La réduction incomplète du dinitromésitylène au moyen du sulfure d'ammonium en solution alcoolique fournit la *nitromésidine* $C^6H(AzO^2)(AzH^2)(CH^3)^3$. Elle cristallise en aiguilles jaune d'or fusibles à 73°. De même la réduction du trinitromésitylène donne la *dinitromésidine* $C^6(AzO^2)^2(AzH^2)(CH^3)^3$ fusible à 193°. Ce composé se dissout encore dans les acides concentrés, mais est précipité de cette solution par l'eau ; il ne parait pas pouvoir former de sels.

Lorsque l'on emploie l'étain et l'acide chlorhydrique pour réduire le dinitromésitylène, on obtient le *diamidomésitylène* $C^6H(AzH^2)^2(CH^3)^3$. Cette base cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 90°, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante. C'est une base diacide; son *chlorhydrate* $C^9H^{14}Az^2, 2\,HCl$ cristallise en tables quadrangulaires, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans un excès d'acide chlorhydrique. L'oxalate est peu soluble.

MÉSITOL.

991. — On peut obtenir le phénol correspondant au mésitylène par les procédés ordinaires, c'est-à-dire soit en fondant avec la potasse l'acide monosulfoné, soit en traitant par l'acide nitreux l'azotate de mésidine :



$$\underset{\text{Azotate de mésidine.}}{C^6H^2(AzH^2)(CH^3)^3,AzO^3H} + AzO^2H$$
$$= H^2O + Az^2 + AzO^3H + \underset{\text{Mésitol.}}{C^6H^2(OH)(CH^3)^3}$$

Le mésitol cristallise en lames fusibles à 68°, bouillant à 215°, distillant avec la vapeur d'eau. Il se dissout dans les alcalis, et en est reprécipité par les acides. Le brome le transforme en un dérivé monobromé $C^6HBr(OH)(CH^3)^3$ fusible à 80°.

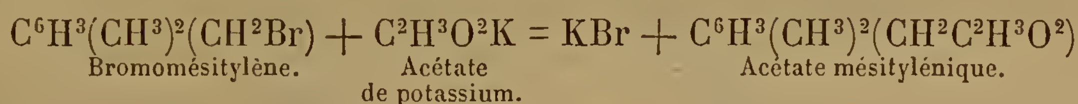
De même la fusion avec la potasse du dérivé disulfonique du mésitylène fournit un diphénol qui est la *mésorcine* $C^6H(OH)^2(CH^3)^3$. Celle-ci cristallise en lames brillantes, fusibles à 149°, bouillant à 275°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse réduit le nitrate d'argent ammoniacal, et donne avec le chlorure ferrique une coloration verte, puis un précipité.

La mésorcine, traitée par l'anhydride acétique, donne un *diacétate* $C^9H^{10}(C^2H^3O^2)^2$ qui cristallise en tables brillantes fusibles

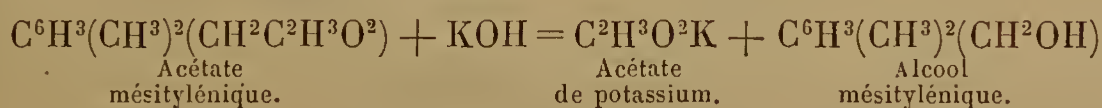
à 63°, bouillant sans décomposition à 305°. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

ACIDE MÉSITYLÉNIQUE.

992. — L'oxydation du mésitylène fournit trois acides carbonés qui prennent naissance par oxydation successive de chacun des groupes CH^3. Ces acides, d'après la formule symétrique du mésitylène, ne peuvent présenter d'isomères; au contraire, leurs dérivés monosubstitués dans le noyau peuvent offrir des isomères. Les alcools correspondants à ces acides offrent les mêmes particularités; ils prennent naissance lorsque l'on fait réagir l'acétate de potassium sur les dérivés du mésitylène chlorés ou bromés dans les chaînes latérales et que l'on saponifie par la potasse les éthers acétiques ainsi obtenus :



$$C^6H^3(CH^3)^2(CH^2Br) + C^2H^3O^2K = KBr + C^6H^3(CH^3)^2(CH^2C^2H^3O^2)$$



$$C^6H^3(CH^3)^2(CH^2C^2H^3O^2) + KOH = C^2H^3O^2K + C^6H^3(CH^3)^2(CH^2OH)$$

L'alcool mésitylénique est un liquide bouillant à 218-221° donnant un acétate bouillant à 230°.

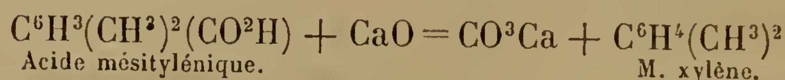
Le bichromate de potassium et l'acide sulfurique ainsi que l'acide azotique attaquent le mésitylène et le convertissent en acide mésitylénique.

L'emploi de l'acide azotique est plus avantageux et il convient d'opérer de la façon suivante. On fait bouillir au réfrigérant à reflux du mésitylène avec un mélange de 2 volumes d'eau et de 1 volume d'acide azotique de densité 1,4. Au bout de 16 à 20 heures, tout le mésitylène a disparu, et le liquide se prend par refroidissement en une masse cristalline. On l'essore, puis on la distille dans un courant de vapeur d'eau, on sépare les cristaux qui se sont déposés dans le récipient, on sature les eaux-mères par le carbonate de sodium, on les concentre, et on précipite l'acide par l'acide chlorhydrique. Ce précipité, réuni à celui qui s'est déposé dans le récipient, est traité par l'étain et l'acide chlorhydrique pour réduire une petite quantité d'acides nitrés qui s'étaient formés en même temps, puis il est transformé en sel de sodium et purifié par cristallisation. Cette préparation est longue

et délicate et ne donne que de très faibles rendements (Fittig).

L'acide mésitylénique est peu soluble dans l'eau, même à chaud ; il est très soluble dans l'alcool d'où il se dépose en prismes clinorhombiques fusibles à 166°, se sublimant à une température plus élevée. Son sel de baryum $(C^9H^9O^2)^2Ba$ cristallise en grands prismes soyeux, anhydres, très solubles dans l'eau chaude. Le sel ferrique est un précipité rougeâtre amorphe.

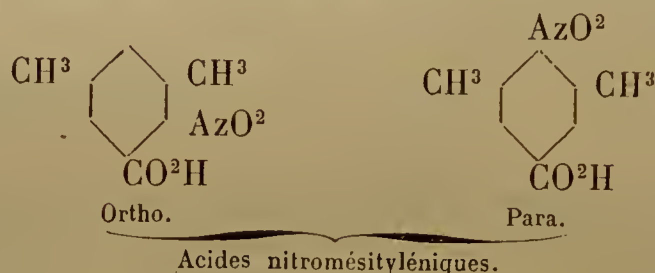
Lorsque l'on chauffe l'acide mésitylénique avec de la chaux, il se produit du métaxylène :



$$C^6H^3(CH^3)^2(CO^2H) + CaO = CO^3Ca + C^6H^4(CH^3)^2$$

Acide mésitylénique. M. xylène.

L'acide nitrique attaque l'acide mésitylénique en donnant un mélange de deux acides nitrés, ortho et para, que l'on peut séparer grâce à la différence de solubilité de leurs sels de baryum :

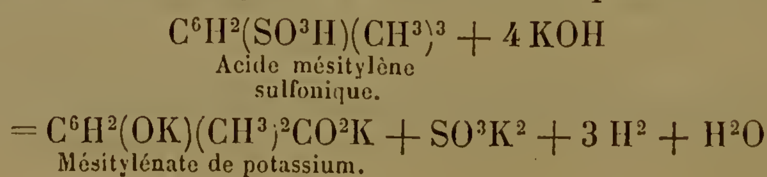


Acides nitromésityléniques.

L'acide *o. nitromésitylénique* fond à 210-212° ; lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool, son point de fusion s'abaisse et revient à 210° quand on le maintient fondu pendant quelque temps. Son sel de baryum est très soluble dans l'eau chaude. Par réduction, il fournit l'acide amidomésitylénique en prismes fusibles à 186°. La distillation de cet acide avec la chaux fournit la xylidine bouillant à 212°.

L'acide *p. nitromésitylénique*, dont le sel barytique est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude, est très soluble dans l'alcool bouillant d'où il se dépose en prismes clinorhombiques fusibles à 179°.

On connaît également les autres dérivés de substitution de l'acide mésitylénique, mais nous ne décrirons que les acides oxymésityléniques. Ces acides prennent naissance soit au moyen des acides mésityléniques sulfonés ou amidés, soit en fondant avec la potasse le mésitylène sulfonate de potassium :



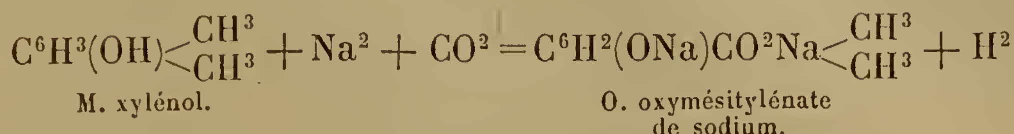
$$C^6H^2(SO^3H)(CH^3)^3 + 4KOH$$

Acide mésitylène sulfonique.

$$= C^6H^2(OK)(CH^3)^2CO^2K + SO^3K^2 + 3H^2 + H^2O$$

Mésitylénate de potassium.

Enfin, on obtient l'acide o. oxymésitylénique en traitant le m. xylénol liquide par le sodium et l'acide carbonique (Jacobsen) :



$$C^6H^3(OH)<^{CH^3}_{CH^3} + Na^2 + CO^2 = C^6H^2(ONa)CO^2Na<^{CH^3}_{CH^3} + H^2$$

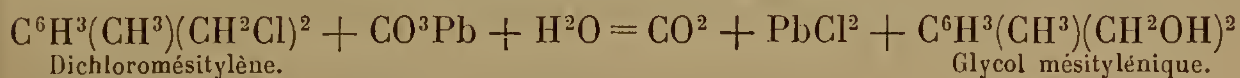
M. xylénol. — O. oxymésitylénate de sodium.

L'acide *o. oxymésitylénique* cristallise en prismes fusibles à 179°, et se décompose sans distiller en acide carbonique et m. xylénol liquide; le chlorure ferrique colore sa solution en bleu.

L'acide *p. oxymésitylénique* se dépose de sa solution alcoolique en aiguilles anhydres fusibles à 223°, sublimables. Le chlorure ferrique ne le colore pas.

ACIDE UVITIQUE.

993. — Le dérivé dichloré à chaud du mésitylène fournit le glycol mésitylénique quand on le fait bouillir avec de l'eau et du carbonate de plomb (Robinet et Colson) :



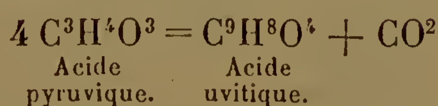
$$C^6H^3(CH^3)(CH^2Cl)^2 + CO^3Pb + H^2O = CO^2 + PbCl^2 + C^6H^3(CH^3)(CH^2OH)^2$$

Dichloromésitylène. — Glycol mésitylénique.

Ce glycol est un liquide épais qui bout à 190°, sous une pression de 20 millimètres; sa densité à 25° est 1,23. Il donne naissance à un *diacétate*, $C^6H^3(CH^3)(CH^2C^2H^3O^2)^2$, qui bout à 244°, sous une pression de 120 millimètres.

L'acide dicarboné dérivé du mésitylène a reçu le nom d'*acide uvitique;* il prend naissance en même temps que l'acide trimésique dans la préparation de l'acide mésitylénique. Ces deux acides ne sont pas volatils avec la vapeur d'eau, et par conséquent restent dans la cornue lors de la distillation de l'acide mésitylénique. On peut les séparer de l'acide trimésique en dissolvant le mélange dans l'ammoniaque aqueuse, puis ajoutant du chlorure de baryum; le trimésate, peu soluble, se dépose, tandis que l'uvitate, plus soluble, reste dissous; on purifie les sels de baryum par cristallisations, puis on les décompose par l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide uvitique se produit encore quand on fait bouillir l'acide pyruvique ou son sel de baryum :

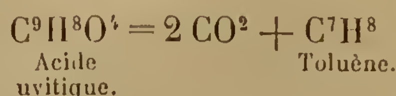


$$4\,C^3H^4O^3 = C^9H^8O^4 + CO^2$$

Acide pyruvique. — Acide uvitique.

L'acide uvitique cristallise en fines aiguilles incolores, fusibles

à 287°, sublimables à une température plus élevée. Quand on le chauffe avec un excès de chaux, il fournit du toluène :



$$C^9H^8O^4 = 2\,CO^2 + C^7H^8$$

Acide uvitique. Toluène.

Son sel de baryum, $C^9H^6O^4Ba,H^2O$, est très soluble dans l'eau.

L'*éther uvitique*, $C^9H^6O^4(C^2H^5)^2$, cristallise en prismes rayonnés fusibles à 350°, très solubles dans l'alcool et l'éther.

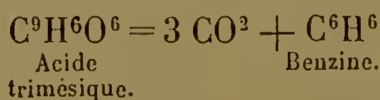
L'acide azotique convertit l'acide uvitique en un mélange de deux acides mononitrés. L'*acide α nitré*, $C^6H^2(AzO^2)(CH^3)(CO^2H)^2$, forme des prismes aigus fusibles à 226° ; il donne par réduction un acide fusible à 240°. L'*acide β nitré* fond à 249° et donne par réduction un acide fusible à 250°.

ACIDE TRIMÉSIQUE.

994. — Nous avons décrit plus haut le mode de préparation et de purification de cet acide. Il prend encore naissance dans l'oxydation de la triéthylbenzine symétrique obtenue par l'action de l'éthylène sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium.

Il se dépose de sa solution dans l'eau bouillante en prismes qui fondent vers 260° lorsque l'on les chauffe rapidement ou en tubes scellés, mais qui se subliment sans fondre, vers 200°, quand on les chauffe lentement. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. C'est un acide tribasique. Son *sel acide de sodium*, $C^9H^5O^6Na$, est très peu soluble dans l'eau chaude, tandis que le *sel neutre*, $C^9H^3O^6Na^3$, s'y dissout facilement ; aussi peut-on caractériser l'acide trimésique de la façon suivante : On dissout l'acide dans l'eau bouillante ; on ajoute peu à peu du carbonate de sodium ; la liqueur se remplit de lamelles cristallines du sel acide, qui se redissolvent dans un excès de carbonate de sodium. Le *sel de baryum* $(C^9H^3O^6)^2Ba^3, H^2O$, est presque insoluble dans l'eau bouillante. L'*éther trimésique* $C^9H^3O^6(C^2H^5)^3$ cristallise en prismes fusibles à 129°, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

La distillation de l'acide trimésique avec un excès de chaux fournit de la benzine :

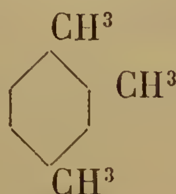


$$C^9H^6O^6 = 3\,CO^2 + C^6H^6$$

Acide trimésique. Benzine.

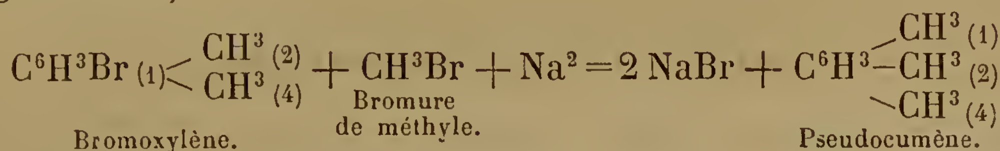
PSEUDOCUMÈNE.

995. — La portion des huiles du goudron de houille bouillant entre 150° et 170° renferme outre le mésitylène une autre triméthylbenzine qui est le pseudocumène :

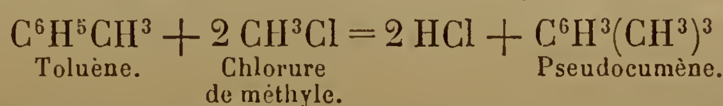


Nous avons indiqué § 984 comment on peut séparer ces deux hydrocarbures.

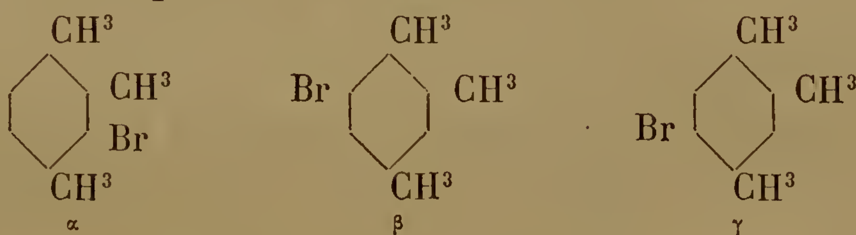
Le pseudocumène a pu être obtenu synthétiquement, soit au moyen du bromo m. xylène, du bromure de méthyle et du sodium (Fittig et Ernst) :



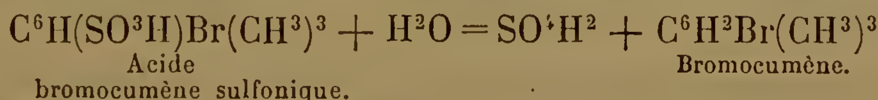
soit en traitant le toluène par le chlorure de méthyle en présence de chlorure d'aluminium (Rilliet et Ador) :



Le pseudocumène est liquide et bout à la température de 169°,8. Quand on le traite par le brome, on obtient un mélange de *dibromo et de tribromocumènes*. Les dérivés monobromés ont pu être obtenus, mais par voie indirecte :

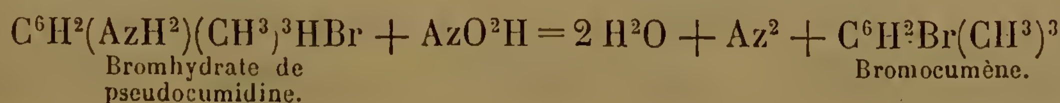


L'α et le β bromocumène se préparent en décomposant par l'eau à 200° les acides bromocumène sulfonés correspondants :

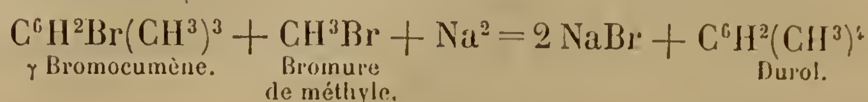


Le dérivé α est liquide et bout à 226°. Le dérivé β bout à 236°.

Le γ bromocumène a été obtenu en décomposant par l'acide azoteux le bromhydrate de pseudocumidine.



Il cristallise en houppes soyeuses, fusibles à 73°, bouillant à 230°. Le sodium en présence de bromure de méthyle le convertit en durol :



$$C^6H^2Br(CH^3)^3 + CH^3Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^2(CH^3)^4$$

γ Bromocumène. Bromure de méthyle. Durol.

Le dibromocumène, $C^6HBr^2_{(3,6)},(CH^3)^3_{(1,2,4)}$ obtenu par l'action directe du brome sur le cumène cristallise en tables fusibles à 63°, bouillant à 293°.

Si l'action du brome sur le cumène se fait à chaud ou en présence de la lumière, on obtient un cumène bromé dans la chaîne latérale $C^6H^3(CH^3)^2(CH^2Br)$, qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 97°, ne distillant pas sans décomposition.

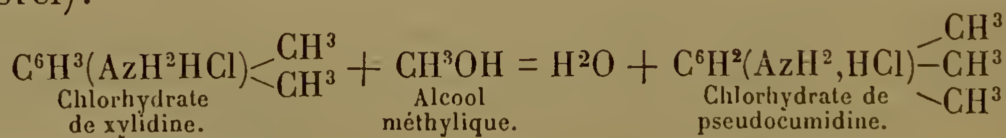
Le tribromocumène qui prend naissance en même temps fond à 225°.

NITRO ET AMIDOCUMÈNES.

996. — L'acide azotique fumant dissout le pseudocumène. La solution, précipitée par l'eau, neutralisée, puis distillée dans un courant de vapeur d'eau, abandonne le *mononitrocumène*, $C^6H^2(AzO^2)_{(5)}(CH^3)^3_{(1,2,4)}$ qui cristallise en prismes fusibles à 71°, bouillant à 265°.

Ce dérivé nitré, chauffé avec l'étain et l'acide chlorhydrique, laisse déposer un sel double, $C^9H^{11}(AzH^2)HCl, SnCl^2$, peu soluble dans l'eau, que l'hydrogène sulfuré décompose avec formation de chlorhydrate de pseudocumidine. Ce dernier corps, décomposé par les alcalis, fournit la cumidine, qui se dépose de sa solution aqueuse en longues aiguilles fusibles à 63°, bouillant à 234°.

On obtient la même cumidine, en chauffant à 300° avec l'alcool méthylique le chlorhydrate d'ortho ou de para xylidine (Nölting et Forel) :



$$C^6H^3(AzH^2HCl)\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} + CH^3OH = H^2O + C^6H^2(AzH^2,HCl)\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

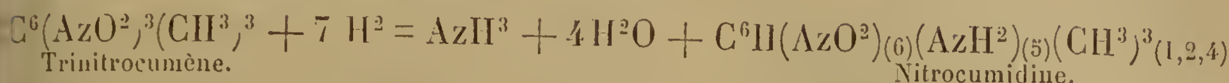
Chlorhydrate de xylidine. Alcool méthylique. Chlorhydrate de pseudocumidine.

L'acide azotique fumant dissout le dérivé acétylé de cette base et le convertit en *nitrocumidine*, $C^6H(AzO^2)_{(6)}(AzH^2)_{(5)}(CH^3)^3_{(1,2,4)}$, qui cristallise en longues aiguilles rouges fusibles à 47°.

A côté du nitrocumène que nous avons décrit, il se forme dans l'action de l'acide azotique sur le cumène un *dérivé trinitré*, $C^6(AzO^2)_{(3,5,6)}(CH^3)^3_{(1,2,4)}$ qui cristallise en prismes quadratiques

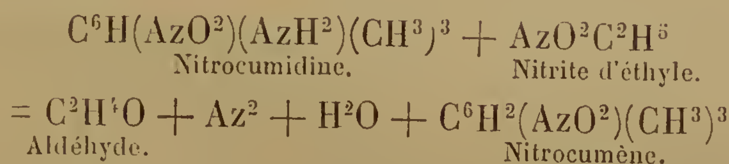
fusibles à 185°, très peu solubles dans l'alcool bouillant, facilement solubles dans la benzine et le toluène.

La réduction de ce composé par le sulfhydrate d'ammoniaque fournit une nitrocumidine isomère :



$$\underset{\text{Trinitrocumène.}}{C^6(AzO^2)^3(CH^3)^3} + 7\,H^2 = AzH^3 + 4\,H^2O + \underset{\text{Nitrocumidine.}}{C^6H(AzO^2)_{(6)}(AzH^2)_{(5)}(CH^3)^3_{(1,2,4)}}$$

Celle-ci forme de belles aiguilles jaune d'or, fusibles à 137°, très solubles dans l'alcool. Le nitrite d'éthyle la dédouble avec formation d'un nitrocumène :

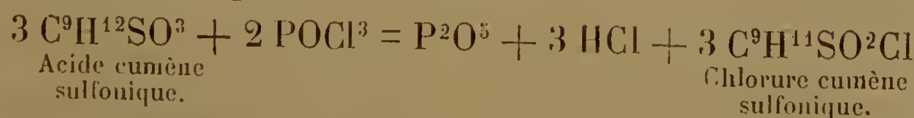


$$\underset{\text{Nitrocumidine.}}{C^6H(AzO^2)(AzH^2)(CH^3)^3} + \underset{\text{Nitrite d'éthyle.}}{AzO^2C^2H^5}$$
$$= \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + Az^2 + H^2O + \underset{\text{Nitrocumène.}}{C^6H^2(AzO^2)(CH^3)^3}$$

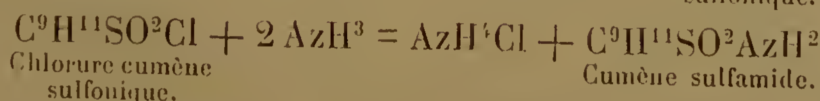
Ce nitrocumène fond à 20° ; il ne se forme pas par nitration directe du pseudocumène.

Le pseudocumène se dissout aisément dans 10 fois son poids d'acide sulfurique ordinaire. On fait bouillir quelque temps la solution, puis, après refroidissement, on ajoute de l'eau. Il se sépare des cristaux rhomboédriques d'acide cumène sulfonique que l'on essore. Cette préparation peut être exécutée avec le cumène brut du goudron de houille, le mésitylène qui y est contenu donnant un acide beaucoup plus soluble et facile à séparer. Ces cristaux sont soumis à une nouvelle cristallisation dans l'acide sulfurique étendu, puis convertis en sel barytique.

L'acide pseudocumène sulfonique, $C^9H^{11},SO^3H,2H^2O$, cristallise en grands rhomboèdres assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide sulfurique étendu. Son *sel de baryum* $(C^9H^{11}SO^3)^2Ba,2H^2O$ forme des tables assez solubles. Lorsque l'acide employé à sa préparation renferme un peu d'acide mésitylène sulfonique, on obtient un sel double anhydre des deux acides, qui ne peuvent par conséquent être séparés par cristallisation de leurs sels barytiques. On peut au contraire les séparer aisément à l'état de sulfamides, en les traitant, d'abord par l'oxychlorure de phosphore, puis par l'ammoniaque :



$$3\,\underset{\text{Acide cumène sulfonique.}}{C^9H^{12}SO^3} + 2\,POCl^3 = P^2O^5 + 3\,HCl + 3\,\underset{\text{Chlorure cumène sulfonique.}}{C^9H^{11}SO^2Cl}$$



$$\underset{\text{Chlorure cumène sulfonique.}}{C^9H^{11}SO^2Cl} + 2\,AzH^3 = AzH^4Cl + \underset{\text{Cumène sulfamide.}}{C^9H^{11}SO^2AzH^2}$$

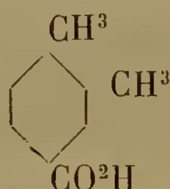
La cumène sulfamide est peu soluble dans l'eau et se dépose

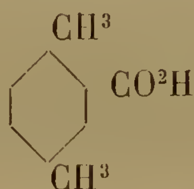
immédiatement, tandis que la mésitylène sulfamide reste dans les eaux mères. La première se dépose en lamelles fusibles à 175°, solubles dans 400 parties d'eau bouillante. Chauffée à 170° avec l'acide chlorhydrique concentré, elle régénère le pseudocumène.

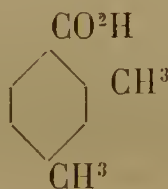
Fondu avec la potasse caustique, l'acide sulfoné fournit le *cuménol* $C^6H^2(OH)_{(5)}(CH^3)^3_{(1,\,2,\,4)}$ que l'on obtient également par décomposition du nitrate de cumidine par le nitrite de potassium. Ce phénol forme des aiguilles fusibles à 73°, bouillant à 232°, volatiles avec la vapeur d'eau. Il se dissout dans l'alcool et l'éther, mais très peu dans l'eau. Sa solution ne se colore pas par le chlorure ferrique. Le brome le convertit en un dérivé monobromé fusible à 35°, et en un dérivé dibromé qui fond à 150°.

ACIDES XYLILIQUES.

997. — L'oxydation du pseudocumène peut donner naissance à trois acides monobasiques isomères, les *acides xyliliques :*







suivant qu'elle porte sur l'un ou sur l'autre des trois groupes CH^3. Le premier de ces acides donnera du métaxylène quand on le distillera avec la chaux, le second fournira le paraxylène, et le troisième l'orthoxylène.

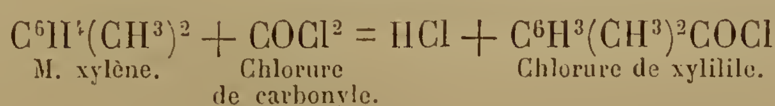
Le premier de ces acides peut être retiré du produit brut de l'oxydation du pseudocumène par l'acide azotique étendu. On le fait bouillir avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique pour réduire les acides nitrés qui ont pu se former, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau, et on transforme les acides distillés en sel de chaux. Les premiers cristaux qui se déposent sont formés par l'acide correspondant à l'o. xylène, tandis que les eaux mères contiennent l'acide isoxylilique. On fait recristalliser les sels de calcium jusqu'à ce que les points de fusion des acides ne varient plus, puis on les décompose par l'acide chlorhydrique.

L'acide xylilique cristallise en prismes très peu solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool, fusibles à 163°. Quand on le chauffe avec la chaux, il se produit de l'o. xylène.

Le second de ces acides ou *acide isoxylilique* se forme dans de

nombreuses réactions, entre autres par l'action de l'amalgame de sodium sur un mélange de bromo p. xylène et d'éther formique monochloré. Il se dépose de sa solution alcoolique en longues aiguilles fusibles à 132°, bouillant à 268°, facilement volatiles avec la vapeur d'eau. Il donne une amide fusible à 186°.

Enfin l'*acide xylilique* $C^6H^3(CH^3)^2_{(1,\,2)}(CO^2H)_{(4)}$ est le produit principal de l'oxydation du pseudocumène par l'acide azotique étendu. Son chlorure se forme par l'action du chlorure de carbonyle sur le m. xylène, en présence de chlorure d'aluminium :



$$C^6H^4(CH^3)^2 + COCl^2 = HCl + C^6H^3(CH^3)^2COCl$$

M. xylène. — Chlorure de carbonyle. — Chlorure de xylilile.

La décomposition de ce chlorure par ébullition avec l'eau fournit l'acide en prismes clinorhombiques fusibles à 126°, bouillant à 267°, mais se sublimant quand on les chauffe lentement. Son chlorure cristallise en prismes fusibles à 25°, bouillant sans décomposition à 235°. L'ammoniaque aqueuse le convertit en une *amide* $C^9H^9OAzH^2$ qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 179°.

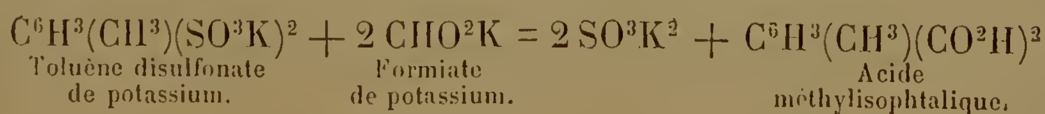
Le brome le convertit en un acide monobromé fusible à 174°, se sublimant sans décomposition.

ACIDES MÉTHYLPHTALIQUES.

998. — Une oxydation plus avancée du pseudocumène fournit les acides méthylphtaliques correspondants. Ces acides sont désignés d'après la position relative des deux carboxyles.

L'acide *méthyltéréphtalique*, ou acide xylidinique, s'obtient en même temps que les acides xyliliques par oxydation du pseudocumène, mais il n'est pas entraîné par la vapeur d'eau, et reste dans la cornue pendant que ceux-ci distillent. Il cristallise très mal et fond à 281°, puis se sublime sans décomposition. Son *sel de baryum* est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu.

Lorsque l'on fond l'acide toluène disulfonique avec du formiate de potassium, on obtient l'acide *méthylisophtalique :*

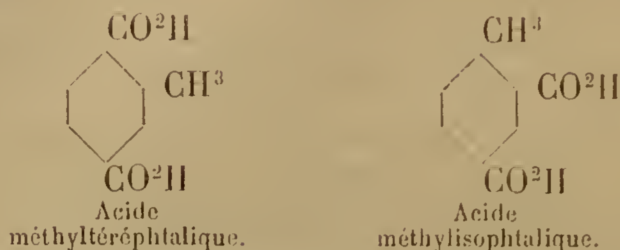


$$C^6H^3(CH^3)(SO^3K)^2 + 2\,CHO^2K = 2\,SO^3K^2 + C^6H^3(CH^3)(CO^2H)^2$$

Toluène disulfonate de potassium. — Formiate de potassium. — Acide méthylisophtalique.

Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 320°, sublimables. Il est peu soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans

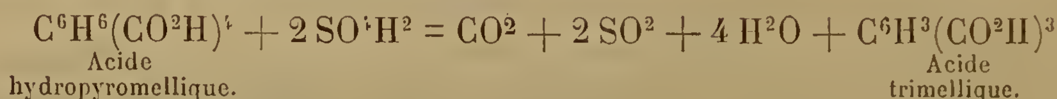
l'alcool. L'isomérie de ces deux acides est exprimée par les formules suivantes :



Acide méthyltéréphtalique. Acide méthylisophtalique.

ACIDE TRIMELLIQUE $C^6H^3(CO^2H)^3$.

999. — Lorsque l'on chauffe l'acide hydropyromellique avec l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux, et il se produit les acides benzoïque, phtalique et trimellique (Baeyer) :



$$C^6H^6(CO^2H)^4 + 2\,SO^4H^2 = CO^2 + 2\,SO^2 + 4\,H^2O + C^6H^3(CO^2H)^3$$

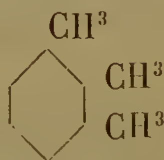
Acide hydropyromellique. Acide trimellique.

Le résidu, additionné d'eau, est épuisé par l'éther, puis on convertit en sels de baryum les acides enlevés par l'éther. Ces sels de baryum sont traités par l'eau froide, et la partie insoluble, décomposée par l'acide sulfurique, fournit un mélange d'acides pyromellique et trimellique que l'on sépare en utilisant leur inégale solubilité dans l'éther.

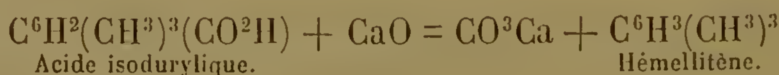
L'acide trimellique est assez soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à 216°. Son sel ammoniacal est très soluble dans l'eau, et précipite par le chlorure de baryum un sel qui cristallise en mamelons ayant pour formule $(C^9H^3O^6)^2Ba^3,3H^2O$. La solution aqueuse d'acide trimellique ne précipite pas par le chlorure de baryum.

HÉMELLITÈNE.

1000. — La triméthylbenzine contiguë, ou *hémellitène* :



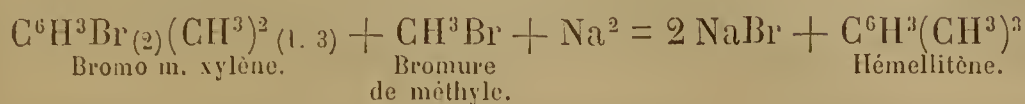
a été moins étudiée que ses deux isomères ; on l'obtient en décomposant l'acide isodurylique par la chaleur en présence d'un excès de chaux :



$$C^6H^2(CH^3)^3(CO^2H) + CaO = CO^3Ca + C^6H^3(CH^3)^3$$

Acide isodurylique. Hémellitène.

Jacobsen en a réalisé la synthèse en chauffant le bromo m. xylène avec du bromure de méthyle et du sodium :

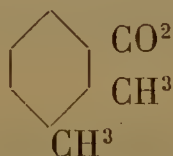

$$C^6H^3Br_{(2)}(CH^3)^2{}_{(1.3)} + CH^3Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^3(CH^3)^3$$

Bromo m. xylène. — Bromure de méthyle. — Hémellitène.

On purifie l'hémellitène en le convertissant en sulfamide, purifiant celle-ci par cristallisations, puis la décomposant à 140° par l'acide chlorhydrique. C'est un liquide incolore, ne se solidifiant pas à —20°, bouillant à 175°. Le brome le convertit en un dérivé tribromé $C^6Br^3(CH^3)^3$ qui cristallise en prismes fusibles à 245°, très peu solubles dans l'alcool.

L'hémellitène se dissout dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique. L'addition d'eau en précipite le *trinitrohémellitène* $C^6(AzO^2)^3(CH^3)^3$, fusible à 209°. L'acide sulfurique ordinaire dissout à chaud l'hémellitène en donnant un acide sulfonique où le groupe SO^3H occupe la position (5) et qui cristallise en tables. Le sel de baryum est anhydre et très peu soluble ; le sel de sodium $C^6H^2(CH^3)^3SO^3Na,H^2O$ est facilement soluble dans l'eau ; l'*hémellitène sulfamide* $C^6H^2(CH^3)^3SO^2AzH^2$ cristallise en prismes ou en aiguilles fusibles à 196°, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids. L'acide hémellitène sulfonique, fondu avec la potasse, fournit l'*hémelliténol* $C^6H^2(OH)_{(5)}(CH^3)^3{}_{(1,2,3)}$ qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 81°, ne se colorant pas par le chlorure ferrique.

Lorsque l'on fait bouillir l'hémellitène avec l'acide azotique étendu, on oxyde l'un des groupes CH^3, et on obtient l'*acide hémellithylique* :

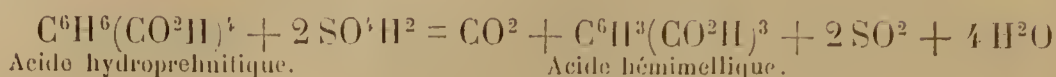


qui se dépose de sa solution alcoolique en prismes fusibles à 144°, volatils avec la vapeur d'eau, presque insolubles dans l'eau même bouillante. Son sel de calcium $(C^9H^9O^2)^2Ca,H^2O$ est peu soluble dans l'eau froide. Par distillation sèche, il fournit l'orthoxylène.

ACIDE HÉMIMELLIQUE $C^6H^3(CO^2H)^3$.

1001. — L'acide tricarboné correspondant à l'hémellitène n'a pas été obtenu par oxydation directe de cet hydrocarbure Il se

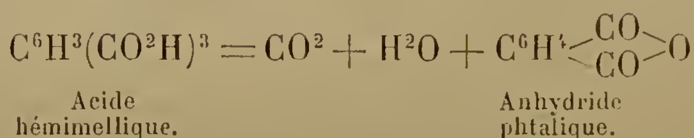
forme quand on décompose par l'acide sulfurique l'acide hydroprehnitique (Baeyer) :



$$C^6H^6(CO^2H)^4 + 2\,SO^4H^2 = CO^2 + C^6H^3(CO^2H)^3 + 2\,SO^2 + 4\,H^2O$$

Acide hydroprehnitique. Acide hémimellique.

Voici comment il convient d'opérer. On chauffe l'acide hydroprehnitique avec 5 fois son poids d'acide sulfurique tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, puis on étend d'eau le résidu et on l'épuise par l'éther, qui dissout un mélange de plusieurs acides que l'on sépare grâce à l'inégale solubilité de leurs sels de baryum. L'hémimellate de baryum, décomposé par l'acide chlorhydrique, laisse déposer l'acide hémimellique en belles aiguilles. Cet acide fond à 185° en se décomposant partiellement en acide carbonique, acide benzoïque et anhydride phtalique :



$$C^6H^3(CO^2H)^3 = CO^2 + H^2O + C^6H^4{<}^{CO}_{CO}{>}O$$

Acide hémimellique. Anhydride phtalique.

Il est peu soluble dans l'eau, et surtout dans l'acide chlorhydrique dilué. Il se dissout bien dans l'acide sulfurique concentré.

Son sel ammoniacal est très soluble dans l'eau. Il donne avec le chlorure de baryum un précipité blanc d'hémimellate de baryum $(C^9H^3O^6)^2Ba^3,5H^2O$, et avec l'acétate de plomb un précipité floconneux.

HYDROCARBURES EN $C^{10}H^{14}$

Les hydrocarbures aromatiques, en $C^{10}H^{14}$, existent sous 22 modifications isomériques. Ces corps peuvent être rangés en 5 classes distinctes :

1° Butylbenzines $C^6H^5-C^4H^9$, 4 isomères ;

2° Méthylpropyl, et méthyl isopropylbenzines $C^6H^4{<}^{CH^3}_{C^3H^7}$, 6 isomères ;

3° Diéthylbenzines $C^6H^4{<}^{C^2H^5}_{C^2H^5}$, 3 isomères ;

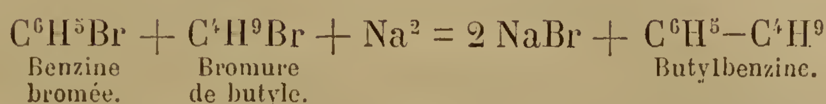
4° Ethyldiméthylbenzines $C^6H^3{<}^{C^2H^5}_{(CH^3)^2}$, 6 isomères ;

5° Tétraméthylbenzines $C^6H^2(CH^3)^4$, 3 isomères.

Parmi ces groupes, deux seulement offrent des composés intéressants ; ce sont les méthylisopropylbenzines et leurs produits d'hydrogénation, les térébenthènes, et les tétraméthylbenzines.

BUTYLBENZINE.

1002. — Les butylbenzines ont été obtenues par l'action du bromure de butyle sur la benzine monobromée en présence de sodium :

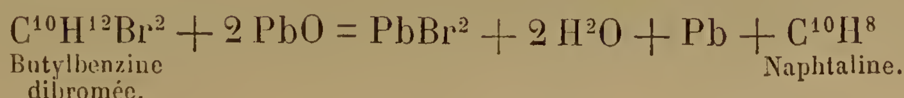


$$C^6H^5Br + C^4H^9Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^5{-}C^4H^9$$

Benzine bromée. — Bromure de butyle. — Butylbenzine.

ainsi que par l'action du bromure de butyle sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium.

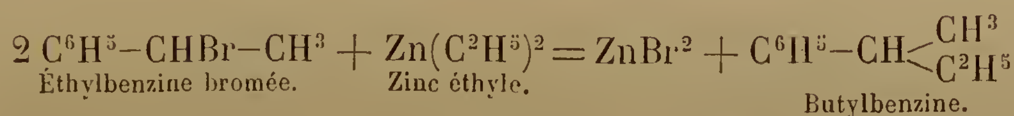
La *butylbenzine normale*, $C^6H^5{-}CH^2{-}CH^2{-}C^2H^5$, bout à 180°. Elle donne à chaud avec le brome un dérivé dibromé qui se convertit en naphtaline quand on le fait passer sur de l'oxyde de plomb chauffé :



$$C^{10}H^{12}Br^2 + 2\,PbO = PbBr^2 + 2\,H^2O + Pb + C^{10}H^8$$

Butylbenzine dibromée. — Naphtaline.

La *butylbenzine secondaire*, $C^6H^5{-}CH{<}^{CH^3}_{C^2H^5}$, se forme par l'action du zinc éthyle sur l'éthylbenzine monobromée :



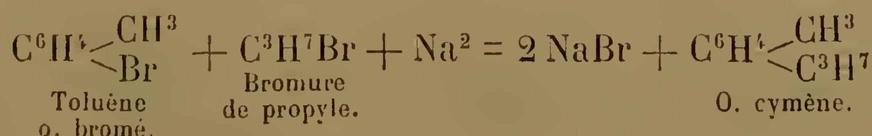
$$2\,C^6H^5{-}CHBr{-}CH^3 + Zn(C^2H^5)^2 = ZnBr^2 + C^6H^5{-}CH{<}^{CH^3}_{C^2H^5}$$

Éthylbenzine bromée. — Zinc éthyle. — Butylbenzine.

Enfin l'*isobutylbenzine*, $C^6H^5{-}CH^2{-}CH{<}^{CH^3}_{CH^3}$, bout à 167°. Elle donne également de la naphtaline quand on la fait passer sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge, ce qui montre que cette production de naphtaline ne provient pas d'une réaction simple, la naphtaline ne pouvant se former que grâce à une transposition moléculaire.

MÉTYLPROPYLBENZINES.

1003. — Les méthylpropylbenzines, ou *cymènes*, sont connues sous les trois modifications isomériques possibles. L'*orthocymène*, $C^6H^4{<}^{CH^3(1)}_{C^3H^7(2)}$, a été obtenu en traitant l'o. bromotoluène par le bromure de propyle et le sodium :



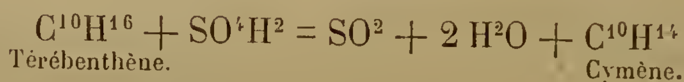
$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{Br} + C^3H^7Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^4{<}^{CH^3}_{C^3H^7}$$

Toluène o. bromé. — Bromure de propyle. — O. cymène.

C'est un liquide bouillant à 184°.

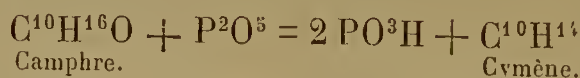
Le *métacymène* obtenu comme le précédent en partant du m. bromotoluène se rencontre également dans les huiles légères de résine et peut en être séparé en traitant ces huiles par la soude, et rectifiant la partie insoluble. Il bout à 176°.

Le p. cymène est de beaucoup le plus important. Il a été obtenu de synthèse comme les précédents au moyen du p. bromotoluène, mais il se rencontre dans la nature, ou peut être extrait de produits naturels faciles à se procurer. Le cymène existe tout formé dans l'essence de cumin et peut être retiré par fractionnement de la partie de cette essence insoluble dans le bisulfite de sodium. L'essence de térébenthine, celle d'eucalyptus ou d'absinthe fournissent du cymène quand on les traite par le chlore ou l'iode ou l'acide sulfurique qui agissent comme oxydants :



$$\underset{\text{Térébenthène.}}{C^{10}H^{16}} + SO^4H^2 = SO^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Cymène.}}{C^{10}H^{14}}$$

Mais le procédé le plus commode de préparation de ce composé réside dans la déshydratation du camphre au moyen de l'anhydride phosphorique (Dumas) :



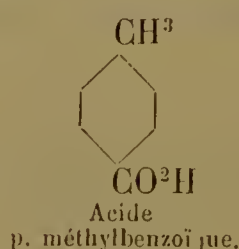
$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + P^2O^5 = 2\,PO^3H + \underset{\text{Cymène.}}{C^{10}H^{14}}$$

On chauffe un mélange à parties égales de camphre et d'anhydride phosphorique. Le liquide qui distille est rectifié une seconde fois sur l'anhydride phosphorique, puis sur le sodium.

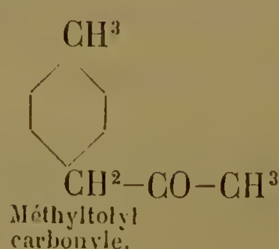
Le cymène est un liquide incolore, bouillant à 175°. Sa densité à 0° est 0,793. Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. L'acide azotique étendu l'oxyde en portant principalement son action sur le groupe C^3H^7 et donnant l'acide p. toluique et le p. méthyltolylcarbonyle ; le permanganate de potassium réagit de préférence sur le groupe méthyle, et l'on obtient l'acide p. propyl benzoïque ; enfin l'acide chromique transforme les deux chaînes latérales en carboxyles et donne l'acide téréphtalique :



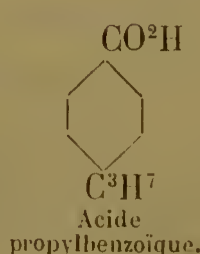
Cymène.



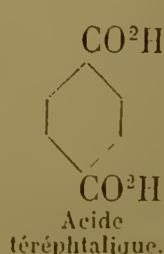
Acide p. méthylbenzoïque.



Méthyltolyl carbonyle.



Acide propylbenzoïque.



Acide téréphtalique.

Les produits d'addition du p. cymène sont : les dihydrures ou *térébenthènes*, $C^{10}H^{16}$, et l'*hexahydrure*, $C^{10}H^{20}$. Ce dernier se rencontre dans l'huile de résine et bout à la température de 171°. Quant aux térébenthènes et à leurs dérivés, à cause de l'importance qu'ils présentent, nous les décrirons tous ensemble après les dérivés de substitution du cymène.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU CYMÈNE.

1004. — On obtient le *cymène monobromé* en versant goutte à goutte du brome dans du cymène refroidi et additionné d'un peu d'iode. Le produit de la réaction est lavé avec une solution de carbonate de sodium, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau. C'est un liquide incolore, bouillant à 233°.

On connaît les deux cymènes monochlorés prévus par la théorie. L'α *monochlorocymène* (ortho par rapport au groupe méthyle) se forme directement par l'action du chlore à froid sur le cymène; on l'obtient également en traitant le carvacrol par le perchlorure de phosphore :



$$\underset{\text{Carvacrol.}}{C^{10}H^{13}OH} + PCl^5 = POCl^3 + HCl + \underset{\text{Cymène monochloré.}}{C^{10}H^{13}Cl}$$

Il bout à 214°. Son isomère (méta par rapport au groupe CH^3) a été préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur le thymol (isomère du carvacrol). Il bout à 208°.

L'acide azotique fumant dissout aisément le cymène ; on chauffe quelque temps à la température de 40°, puis on précipite par l'eau, on lave la couche qui se sépare avec une solution de carbonate de sodium, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il distille de l'α *nitrocymène*, liquide jaunâtre non volatil sans décomposition, tandis qu'il reste dans la cornue du β *nitrocymène* qui cristallise en aiguilles étoilées fusibles à 124°,5.

Lorsque l'on emploie pour nitrer le cymène un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, il se forme un mélange de deux *cymènes dinitrés*, $C^{10}H^{12}(AzO^2)^2$, dont l'un est liquide et ne bout pas sans décomposition, mais est volatil avec la vapeur d'eau, et dont l'autre, purifié par cristallisations dans l'alcool bouillant, forme des lamelles orthorhombiques fusibles à 69°.

Le cymène se dissout dans l'acide sulfurique en donnant deux acides sulfonés qui se forment en proportion variable suivant la température à laquelle on opère. L'acide α se forme en plus grande quantité à basse température ; le sel β prend naissance à une température plus élevée ; enfin ces deux acides peuvent être séparés, grâce à l'inégale solubilité de leurs sels de baryum.

L'acide α *cymène sulfonique*, $C^6H^3(SO^3H)_{(2)}(CH^3)_{(1)}(C^3H^7)_{(4)},2H^2O$ cristallise en grandes tables, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide sulfurique étendu.

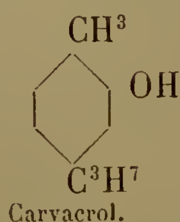
Son *sel de baryum*, $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba, 3H^2O$, est peu soluble dans l'eau ; son amide fond à 112°. Par fusion avec la potasse, il donne du carvacrol.

L'acide β *cymène sulfonique* forme une masse cristalline renfermant de l'eau de cristallisation et fusible à 130°. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acool, insoluble dans l'éther. Ses sels cristallisent généralement mal ; son chlorure et son amide sont liquides.

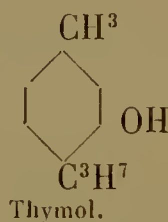
Lorsque l'on emploie l'acide sulfurique fumant, il se produit en outre un peu d'un acide bisulfoné dont le sel de baryum est une masse cristalline très soluble dans l'eau, insoluble dans l'acool.

CARVACROL.

1005. — La théorie prévoit deux phénols correspondant au p. cymène ; tous deux se rencontrent dans la nature ; l'un est le carvacrol, et l'autre le thymol :

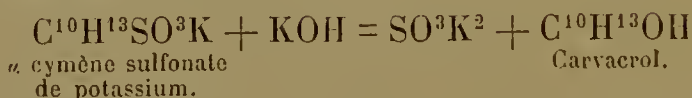


Carvacrol.



Thymol.

Ces deux phénols prennent naissance par fusion des acides cymène sulfoniques avec la potasse :

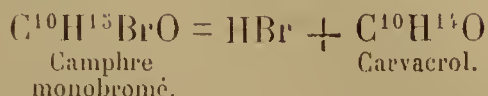


$$C^{10}H^{13}SO^3K + KOH = SO^3K^2 + C^{10}H^{13}OH$$

α cymène sulfonate de potassium. — Carvacrol.

Le carvacrol se rencontre mélangé de cymène dans l'essence d'un certain nombre de labiées, telles que le thym, l'origan, la sariette ;

il se produit, quand on chauffe le camphre monobromé avec du chlorure de zinc (Schiff) :



$$C^{10}H^{15}BrO = HBr + C^{10}H^{14}O$$

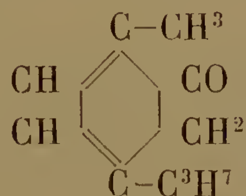
Camphre monobromé. — Carvacrol.

Enfin il se forme par transposition moléculaire du carvol, au moyen de l'oxychlorure de phosphore. C'est un liquide huileux, se prenant en masse dans un mélange réfrigérant et fondant à 0°. Il bout à 237°.

Il est insoluble dans l'eau, se dissout aisément dans la soude caustique, mais est entièrement enlevé à cette solution par agitation avec l'éther. Cette réaction le distingue de tous les autres phénols.

L'iodure de méthyle réagit sur la solution sodique de carvacrol en donnant son éther méthylique qui bout à 217°. Enfin le carvacrol se dissout, quoique difficilement, dans l'acide sulfurique concentré, en donnant un dérivé sulfoconjugué que la fusion avec la potasse caustique convertit en thymoquinone.

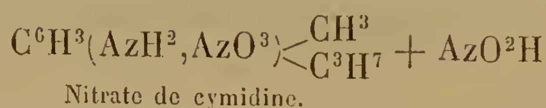
L'essence de Carvi renferme un isomère du carvacrol qui est désigné sous le nom de *carvol* que l'on isole en distillant cette essence et agitant la portion qui passe entre 190° et 245° avec son volume d'alcool saturé d'ammoniaque, puis d'acide sulfhydrique. Il se sépare une huile épaisse, qui, agitée avec de la potasse, fournit du carvol pur quand on épuise le liquide avec de l'éther. Le carvol est huileux ; il bout à 228° ; l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré s'y combinent ; l'hydroxylamine et la phénylhydrazine s'y unissent également, ce qui porte à admettre dans ce composé l'existence d'un groupe CO. Enfin, l'ébullition avec la potasse alcoolique, avec l'anhydride phosphorique, avec l'oxychlorure de phosphore, le convertissent en carvacrol. Pour résumer ces réactions, on a proposé pour le carvol la formule :



THYMOL.

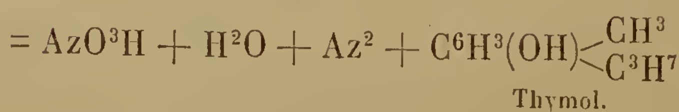
1006. — Le thymol est un phénol répandu dans un assez grand nombre d'essences, notamment dans l'essence de thym dont il

forme près de la moitié. On peut l'en retirer en agitant cette essence avec de la soude caustique, décantant les hydrocarbures qui y sont insolubles, puis précipitant par l'acide chlorhydrique la solution alcaline. Le thymol se sépare sous forme d'une huile qui ne tarde pas à cristalliser. On le purifie en le comprimant à plusieurs reprises, puis le faisant cristalliser dans l'alcool. On l'a également obtenu, soit au moyen du cymène sulfonate de potassium que nous avons décrit plus haut, soit en traitant par l'acide azoteux le nitrate de cymidine dérivé de l'aldéhyde nitrocuminique.



$$C^6H^3(AzH^2,AzO^3)\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix} + AzO^2H$$

Nitrate de cymidine.

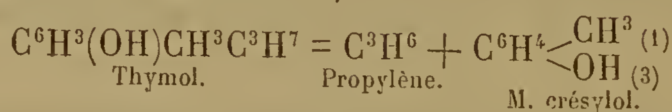


$$= AzO^3H + H^2O + Az^2 + C^6H^3(OH)\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}$$

Thymol.

Le thymol cristallise en prismes orthorhombiques volumineux, fusibles à 44°, bouillant à 230°; il est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable.

L'anhydride phosphorique le dédouble en γ crésylol et propylène (Engelhart et Latschinoff).



$$\underset{\text{Thymol.}}{C^6H^3(OH)CH^3C^3H^7} = \underset{\text{Propylène.}}{C^3H^6} + \underset{\text{M. crésylol.}}{C^6H^4\begin{matrix}CH^3 \ (1)\\OH \ (3)\end{matrix}}$$

Cette réaction est importante parce qu'elle fixe la constitution du thymol, et par suite, celle du carvacrol; elle fournit en outre un procédé facile de préparation du m. crésylol.

Le chlorure ferrique ne colore pas les solutions de thymol, mais, quand on le dissout dans l'acide sulfurique concentré et que l'on ajoute du nitrite de potassium, on obtient une coloration verte, puis bleue. L'addition d'eau en précipite une matière résineuse violette.

Le thymol, comme les autres phénols, se dissout aisément dans la soude caustique; l'iodure d'éthyle chauffé à 100° avec cette solution fournit l'*éthylthymol* $C^{10}H^{13}OC^2H^5$, liquide bouillant à 222°, insoluble dans l'eau et dans les lessives alcalines, soluble dans l'alcool et l'éther (Jungfleisch). Le *méthylthymol* $C^{10}H^{13}OCH^3$, obtenu d'une façon semblable, bout à 216°. L'anhydride acétique le transforme en *acétylthymol* $C^{10}H^{13}O,C^2H^3O$, bouillant à 244°.

L'odeur agréable du thymol l'a fait employer en médecine

comme succédané du phénol ; toutefois ses propriétés faiblement antiseptiques n'ont pas permis de le substituer à ce dernier corps comme on l'avait espéré.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU THYMOL.

1007. — Le chlore réagit à froid sur le thymol en donnant un mélange de thymol trichloré et de thymol pentachloré. Le produit de la réaction, qui possède à peu près la consistance du miel, est essoré; la partie solide est mise à cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther.

Le *thymol trichloré* $C^{10}H^{11}Cl^{3}O$ est peu soluble dans l'alcool; il fond à 61° et se décompose vers 180°. L'acide sulfurique concentré le décompose à 100° en donnant du trichlorophénol. Les trois atomes de chlore étaient donc dans le noyau cyclique. Le *thymol pentachloré* $C^{10}H^{9}Cl^{5}O$ est plus soluble que le précédent dans le mélange d'alcool et d'éther. Il fond à 98° et se décompose vers 200° en acide chlorhydrique, crésylol trichloré et propylène ; deux des atomes de chlore étaient donc vraisemblablement dans le groupe propylique.

Le thymol se dissout dans la potasse caustique: la solution additionnée de nitrite de sodium laisse déposer une bouillie de cristaux qui, après une cristallisation dans le chloroforme, constituent de petites aiguilles de *nitrosothymol* $C^{10}H^{12}(AzO)(OH)$ fusibles à 155°. Ce composé donne avec les alcalis des sels qui cristallisent en longues aiguilles jaune foncé, et qui sont déjà décomposées par l'acide carbonique de l'air. L'oxydation de ce nitrosothymol au moyen du ferricyanure de potassium fournit le *thymol mononitré* $C^{10}H^{12}(AzO^{2})(OH)$ qui forme des aiguilles jaunes, rayonnées, fusibles à 137°.

L'acide azotique réagit sur le thymol, ou mieux sur les acides thymolsulfoniques en donnant un mélange de dinitro et de trinitrothymols. On les sépare au moyen de l'eau bouillante qui dissout le dérivé trinitré et laisse l'autre à l'état insoluble. Le *dinitrothymol* $C^{10}H^{11}(AzO^{2})^{2}(OH)$ cristallise en aiguilles rougeâtres, très peu solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 55° et restant facilement en surfusion. Il se décompose à 150° avec une légère explosion.

Le sel de potassium est peu soluble dans l'eau. Le *trinitrothymol* $C^{10}H^{10}(AzO^{2})^{3}OH$ forme de belles aiguilles jaune pâle, fusibles à

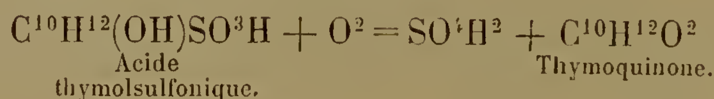
111°, donnant naissance à des sels plus solubles que ceux du dérivé dinitré.

Lorsque l'on abandonne à 50° un mélange de 60 parties de thymol et de 40 parties d'acide sulfurique concentré, le mélange se solidifie bientôt avec formation d'un mélange de deux acides sulfonés. On dissout le produit de la réaction dans l'eau, on l'agite avec de l'éther, puis on sature par le carbonate de baryum et on décompose la solution filtrée par le sulfate de potassium. On évapore la solution des thymolsulfonates de potassium ; il se dépose d'abord le sel α, tandis que le sel β, qui se produit en moindre quantité, reste dans les eaux mères.

Les α thymolsulfonates sont colorés en violet par le chlorure ferrique; celui de *baryum* contient 4 molécules d'eau ; il cristallise en prismes aplatis qui se décomposent à 100°. Les β *thymolsulfonates* se produisent en faible proportion dans la réaction précédente; ils ne colorent pas les sels ferriques; le sel de potassium se dépose en fines lamelles renfermant une molécule d'eau. Enfin, l'action de l'acide sulfurique fumant sur le thymol fournit une nouvelle série de sels, les γ *sulfonates*, plus stables que les précédents; le sel de potassium $C^{10}H^{12}(OH)SO^3K,H^2O$ est très soluble dans l'eau et l'alcool; le sel de baryum $(C^{10}H^{12}(OH)SO^3)^2Ba,3H^2O$ cristallise en aiguilles étoilées.

THYMOQUINONE.

1008. — L'oxydation du dérivé sulfoconjugué du thymol ou du carvacrol fournit la thymoquinone.



$$C^{10}H^{12}(OH)SO^3H + O^2 = SO^4H^2 + C^{10}H^{12}O^2$$

Acide thymolsulfonique. Thymoquinone.

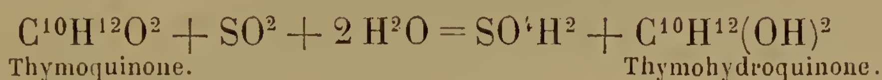
Ce composé se prépare en versant peu à peu une solution de bichromate de potassium dans une cornue contenant une solution de thymol dans l'acide sulfurique. Il distille dans le récipient des gouttelettes huileuses qui ne tardent pas à se solidifier; on les fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther.

La thymoquinone cristallise en tables rectangulaires fusibles à 48°, bouillant vers 200°. Elle est peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Cette solution laisse déposer sous l'influence des rayons solaires un polymère de la thymoquinone en aiguilles fusibles à 200°, volatiles à température élevée.

Le brome agit à chaud sur la thymoquinone et la convertit en un mélange d'un dérivé monobromé et d'un dérivé dibromé que l'on peut séparer, grâce à leur inégale solubilité dans l'alcool bouillant. La *monobromothymoquinone* $C^{10}H^{11}BrO^2$ cristallise en longues aiguilles jaunes; la potasse la convertit en *oxythymoquinone* $C^{10}H^{11}(OH)O^2$ qui précipite par addition d'acide chlorhydrique. Recristallisée dans l'alcool, elle forme des prismes fusibles à 187°, sublimables.

La *dibromothymoquinone* $C^{10}H^{10}Br^2O^2$, peu soluble dans l'alcool bouillant, cristallise en prismes jaune clair, fusibles à 73°; la potasse bouillante lui enlève ses deux atomes de brome et la convertit en *dioxythymoquinone* $C^{10}H^{10}(OH)^2O^2$.

L'acide sulfureux réduit la thymoquinone mais non ses dérivés bromés ou oxhydrilés.



$$\underset{\text{Thymoquinone.}}{C^{10}H^{12}O^2} + SO^2 + 2\,H^2O = SO^4H^2 + \underset{\text{Thymohydroquinone.}}{C^{10}H^{12}(OH)^2}$$

La thymohydroquinone ainsi obtenue est un phénol diatomique; elle cristallise en prismes fusibles à 145°, bouillant sans décomposition à 290°, reproduisant la thymoquinone par l'action des oxydants. L'essence d'arnica renferme un principe liquide bouillant entre 230 et 240° qui est la *diméthylthymohydroquinone* $C^{10}H^{12}(OCH^3)^2$. L'acide iodhydrique la dédouble en iodure de méthyle et thymohydroquinone.

Enfin la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique de l'oxythymoquinone fournit un phénol triatomique $C^{10}H^{11}(OH)^3$, masse cristalline blanche, très oxydable.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

1009. — On retire par distillation de la térébenthine un liquide connu sous le nom d'essence de térébenthine et qui est formé en majeure partie d'un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ que l'on peut considérer comme un dihydrocymène; il fournit en effet du cymène quand on le traite par les agents d'oxydation faibles, tels que l'iode ou l'acide sulfurique.

Les térébenthines sont des résines qui découlent des incisions faites aux différentes espèces de pins. Dans les Landes, qui sont un centre important de production de la térébenthine, on procède de la façon suivante : A la fin de janvier, on écorce environ un quart de la circonférence de l'arbre du côté du sud jusqu'à une

hauteur de 1 mètre environ ; trois mois après, on pratique une incision dans la partie écorcée, et on y fixe un vase en terre où l'on reçoit la térébenthine; celle-ci est purifiée par fusion et filtration sur un tamis en toile métallique. Un pin peut fournir annuellement à partir de sa vingtième année 1 kilogramme de térébenthine. Suivant sa provenance et l'espèce de pin qui la fournit, la térébenthine porte différents noms. La *térébenthine de Bordeaux*, qui provient du *Pinus maritima*, est une matière molle, jaune foncé, laissant déposer au bout de quelque temps une résine que surmonte une partie plus fluide. Elle est entièrement soluble dans l'alcool.

La *térébenthine des Vosges* est fournie par l'*Abies pectinata;* elle a une odeur très agréable qui lui a valu le nom de térébenthine citron ; enfin la *térébenthine de Venise* est fournie par le Mélèze (*Larix Europœa*); elle donne une essence peu estimée. Ces térébenthines sont quelquefois employées en pharmacie; mais leur principal usage consiste dans la fabrication de l'essence.

Les térébenthines brutes sont introduites dans de grands alambics en fonte, chauffés sur un bain de sable, et dans lesquels on dirige un courant de vapeur. L'essence distille en même temps que la vapeur d'eau ; elle est recueillie dans des récipients où on la sépare de l'eau par simple décantation. Toutefois, comme l'eau dissout une quantité notable d'essence de térébenthine, il faut se servir de l'eau décantée pour l'opération suivante. Il reste dans l'alambic une matière solide qui est désignée sous le nom de résine jaune ou *colophane*.

L'essence de térébenthine récemment préparée est neutre au papier de tournesol ; elle bout vers 156° ; sa densité est 0,86 ; elle a une odeur aromatique assez agréable. Elle absorbe l'oxygène de l'air, surtout sous l'influence de la lumière, et s'oxyde en donnant naissance à des matières résineuses, et en devenant acide; en même temps une partie de l'oxygène dissous dans l'essence est convertie en ozone; aussi l'essence de térébenthine exposée au contact de l'air et du soleil est-elle douée de propriétés oxydantes énergiques.

L'essence de térébenthine a un pouvoir rotatoire variable suivant sa provenance et son mode de préparation ; ce n'est pas en effet une substance unique, et son altérabilité très grande fait facilement varier ce pouvoir rotatoire; toutefois ce caractère peut

servir à faire reconnaître la provenance d'une essence ; ainsi l'essence française (térébenthine de Bordeaux) est lévogyre, tandis que l'essence anglaise (fournie par le *Pinus australis*) est dextrogyre.

On emploie à de nombreux usages l'essence de térébenthine. Elle entre dans la composition des vernis et des peintures, et y joue un double rôle ; elle s'oxyde elle-même en formant une couche résineuse imperméable à l'eau ; d'autre part elle agit comme oxydant sur l'huile que l'on y dissout et la résinifie. On a essayé, mais sans succès, vu le bas prix des pétroles, de l'utiliser pour l'éclairage, soit seule, soit mélangée avec l'alcool ; enfin la médecine l'utilise soit pure, soit à l'état de combinaisons dans un grand nombre de préparations. C'est le contrepoison du phosphore.

TÉRÉBENTHÈNES.

1010. — L'essence de térébenthine du commerce est toujours un mélange de plusieurs hydrocarbures. Lorsqu'elle est préparée depuis longtemps, elle peut même renfermer des composés oxygénés. L'hydrocarbure qui prédomine dans cette essence a reçu le nom de *térébenthène*. Bien entendu, les térébenthènes préparés avec les diverses essences de térébenthine, pourront offrir des différences dans leur pouvoir rotatoire analogues à celles que présentaient les essences elles-mêmes.

Le térébenthène peut être obtenu pur, en lavant l'essence de térébenthine avec une solution concentrée de carbonate de sodium, la séchant sur le chlorure de calcium, et la fractionnant ; on recueille ce qui passe vers 156°.

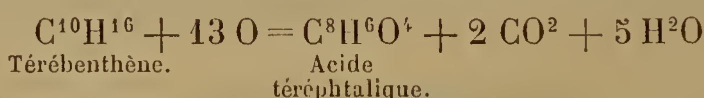
Lorsque l'on chauffe les térébenthènes en vases clos au-dessus de 250°, ils se polymérisent et donnent naissance entre autres produits à des sesquitérébènes $C^{15}H^{24}$ et à du ditérébène ou colophène $C^{20}H^{32}$. On obtient un polymère encore plus condensé, le tétratérébenthène $C^{40}H^{64}$, en faisant agir le trichlorure d'antimoine sur le térébenthène.

Le térébenthène fonctionne comme un corps non saturé ; ainsi il peut fixer deux atomes de brome pour donner un bibromure $C^{10}H^{16}Br^2$; il peut de même fixer une ou deux molécules d'acides chlorhydrique ou bromhydrique en donnant un mono ou un dichlorhydrate ; mais, chose singulière, il n'est plus possible de revenir de ces produits d'addition au térébenthène lui-même.

Ces chlorhydrates traités par la potasse caustique fournissent des hydrocarbures isomères du térébenthène, les camphènes et les terpilènes. Cette même transformation s'effectue quand on chauffe l'essence de térébenthine avec de petites quantités d'acides; suivant les conditions où l'on se place, on obtient, outre les produits de polymérisation, des camphènes ou des terpilènes.

Le térébenthène s'oxyde peu à peu au contact de l'air en se résinifiant; il se produit alors de l'acide formique et de l'acide acétique, en même temps qu'une portion de l'oxygène passe à l'état d'ozone.

Les oxydants énergiques convertissent le térébenthène en acide téréphtalique (Cailliot) et en acide térébique.



$$\underset{\text{Térébenthène.}}{C^{10}H^{16}} + 13\,O = \underset{\text{Acide téréphtalique.}}{C^8H^6O^4} + 2\,CO^2 + 5\,H^2O$$

Parmi les nombreux térébenthènes que l'on a décrits, nous citerons : le térébenthène français, fourni par le *Pin maritime*. Il bout à 155° et est lévogyre. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -43°,4$.

Le térébenthène américain, ou *australène* fourni par le *Pinus australis*, bout à 161°. Il est dextrogyre; $\alpha_D = +21°,5$.

Le térébenthène russe, provenant du *Pinus sylvestris*, bout à 157°. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +23°$. L'essence suédoise, provenant également du *Pinus sylvestris*, renferme également un térébenthène bouillant à 157°, mais ayant un pouvoir rotatoire $\alpha_D = +3°,3$.

PRODUITS D'ADDITION DU TÉRÉBENTHÈNE.

1011. — Le térébenthène peut fixer directement soit une, soit deux molécules de brome en donnant un di ou un tétrabromure. Ces composés sont des liquides non volatils. Le dibromure, traité par le sodium, perd son brome et donne du camphène. Le tétrabromure n'est pas attaqué par le sodium.

Lorsque l'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans du térébenthène bien refroidi, le liquide laisse déposer des cristaux. On les essore, on les fait cristalliser une fois ou deux dans l'alcool et dans l'éther, et finalement on les sublime.

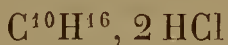
Le monochlorhydrate de térébenthène $C^{10}H^{16}HCl$ forme des cristaux incolores, pennés, ayant une odeur qui lui a valu le nom de camphre artificiel. Il fond à 131° et peut facilement être su-

blimé dans un courant de gaz chlorhydrique. Il bout à 208° en se dissociant partiellement.

Les acides sont à peu près sans action sur lui ; ainsi, l'acide chlorhydrique ne le transforme pas en dichlorhydrate; l'acide azotique fumant l'attaque à peine. En revanche, les alcalis tels que la potasse, ou même les sels à acide faible, tels que les stéarates, les benzoates, le convertissent en camphène $C^{10}H^{16}$, actif ou inactif, suivant les conditions de l'expérience. Il se forme en même temps une petite quantité d'hydrocamphène $C^{10}H^{18}$.

Les eaux mères du monochlorhydrate de térébenthène sont incristallisables ; on les a considérées comme renfermant un monochlorhydrate liquide. D'après Tilden et Harrow, ce serait un mélange de dichlorhydrate et de monochlorhydrate.

Lorsque l'on abandonne pendant plusieurs mois le térébenthène au contact d'acide chlorhydrique concentré, il se remplit de cristaux d'un dichlorhydrate :



$$C^{10}H^{16}, 2\,HCl$$

que l'on obtient plus rapidement en dissolvant le térébenthène dans son volume d'alcool, puis saturant de gaz chlorhydrique. On précipite par l'eau et on laisse évaporer lentement la couche huileuse qui se sépare. Au bout de quelque temps, elle se remplit de cristaux que l'on comprime dans du papier, puis que l'on fait recristalliser dans l'éther.

Le dichlorhydrate de térébenthène forme des cristaux blancs, nacrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 49°,5, sublimables, mais moins aisément que le monochlorhydrate. Le sodium lui enlève l'acide chlorhydrique et le transforme en un nouvel hydrocarbure $C^{10}H^{16}$, le terpilène. Il se produit en même temps une petite quantité de dihydroterpilène $C^{10}H^{18}$.

L'acide bromhydrique donne avec le térébenthène un monobromhydrate $C^{10}H^{16},HBr$, fusible à 80° et un dibromhydrate; ces composés donnent des réactions identiques à celles des dérivés chlorés correspondants.

CAMPHÈNE $C^{10}H^{16}$.

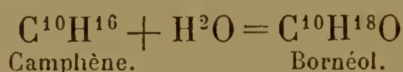
On désigne sous le nom de *camphènes* des isomères du térébenthène s'unissant avec l'acide chlorhydrique en formant un mono-

chlorhydrate, donnant du bornéol par les agents d'hydratation et du camphre par oxydation (Laurent ; Berthelot).

Le camphène peut être inactif sur la lumière polarisée, ou bien lévogyre (*térécamphène*) ou dextrogyre (*austracamphène*). Le camphène inactif se prépare en chauffant le monochlorhydrate de térébenthène à 170° avec 2 fois son poids d'acétate de sodium. Le contenu du ballon est distillé, puis fractionné sur le sodium ; le produit de la distillation se concrète ; on le comprime dans du papier à filtre, puis on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi, en camphène, 50 p. 100 du poids du chlorhydrate de térébenthène.

Le camphène est solide, fond à + 48°, et bout à 156-157°. Il forme un *monochlorhydrate* $C^{10}H^{16},HCl$, fusible à 147° et par conséquent bien différent du chlorhydrate de térébenthène. Du reste ce chlorhydrate perd tout son acide chlorhydrique en régénérant le camphène, quand on le fait bouillir avec l'eau.

Les oxydants convertissent le camphène en camphre (Berthelot) ; l'acide formique le transforme en bornéol (Bouchardat et Lafont) :



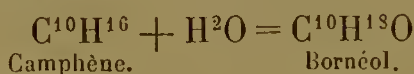
$$\underset{\text{Camphène.}}{C^{10}H^{16}} + H^2O = \underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O}$$

Le térécamphène et l'austracamphène s'obtiennent de même en partant des chlorhydrates de térébenthène droit ou gauche, mais en remplaçant l'acétate de sodium par leur stéarate. Au pouvoir rotatoire près, ces camphènes et leurs chlorhydrates ont toutes les propriétés du camphène inactif.

BORNÉOL.

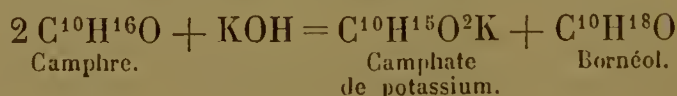
1012. — Le camphre de Bornéo, extrait du *Dryobalanops camphora*, renferme une matière particulière ayant pour formule $C^{10}H^{18}O$ et que l'on a désigné sous le nom de *bornéol*. Ce même bornéol se rencontre dans l'huile de garance, dans l'essence de valériane, etc.

L'hydratation du camphène au moyen de l'acide formique fournit du bornéol (Bouchardat et Lafont) :



$$\underset{\text{Camphène.}}{C^{10}H^{16}} + H^2O = \underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O}$$

On peut également l'obtenir en chauffant le camphre ordinaire avec une solution alcoolique de potasse caustique (Berthelot) :



$$2\,\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + KOH = \underset{\text{Camphate de potassium.}}{C^{10}H^{15}O^2K} + \underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O}$$

Il est préférable, lorsque l'on veut préparer une quantité notable de Bornéol, de dissoudre le camphre dans le toluène chaud et d'y ajouter peu à peu du sodium :



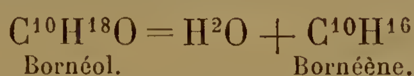
$$2\,C^{10}H^{16}O + Na^2 = C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO$$

Camphre. Camphre sodé. Bornéol sodé.

Pour retirer le bornéol du mélange de camphre et de bornéol sodés, on fait passer sur ce mélange un courant de gaz carbonique; le camphre sodé se convertit en acide camphocarbonique qui est stable, tandis que le bornéol sodé ne donne qu'une combinaison instable avec l'acide carbonique. Une fois l'absorption de CO^2 terminée, on ajoute de l'eau, on décante le toluène qui surnage et on décompose la solution par l'acide acétique. L'agitation avec l'éther lui enlève le bornéol pur (Baubigny).

Le bornéol se présente en petits cristaux rhomboédriques, d'une odeur rappelant celle du camphre, mais plus forte. Il fond à 198° et bout à 212°; il se sublime facilement.

Il présente un pouvoir rotatoire variable suivant sa provenance; ainsi pour le bornéol du dryobanalops $\alpha_D = +33°,4$, tandis que celui extrait de la garance est lévogyre : $\alpha_D = -33°,4$. L'anhydride phosphorique le convertit en bornéène probablement identique avec le camphène.



$$C^{10}H^{18}O = H^2O + C^{10}H^{16}$$

Bornéol. Bornéène.

L'oxydation au moyen de l'acide azotique étendu le transforme d'abord en camphre, puis en acide camphorique.

Le bornéol est un véritable alcool, comme l'indiquait déjà sa préparation au moyen du camphre. On obtient facilement ses éthers par l'action des acides ou des chlorures d'acides sur le bornéol; toutefois les rendements sont faibles à cause du dédoublement d'une partie du bornéol en hydrocarbure et eau.

L'*éther chlorhydrique du bornéol* $C^{10}H^{17}Cl$ est isomérique avec le chlorhydrate de térébenthène et celui de camphène, il fond à 157°.

Son *éther stéarique*, préparé en chauffant à 200° pendant 8 heures le bornéol avec l'acide stéarique, est un liquide huileux bouillant à haute température.

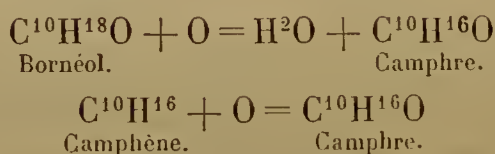
Lorsque l'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur le mélange de camphre sodé et de bornéol sodé, on obtient un mélange d'*éthylbornéol* $C^{10}H^{17}OC^2H^5$ et d'éthylcamphre, qui peuvent être séparés par distillation fractionnée. L'éthylbornéol est liquide, il bout à

202° ; le chlorure de phosphore l'attaque, mais plus difficilement que le bornéol, en donnant du chlorure d'éthyle et l'éther chlorhydrique du bornéol. On doit donc envisager ce composé comme un éther mixte du bornéol et de l'alcool.

CAMPHRE DES LAURINÉES $C^{10}H^{16}O$.

1013. — Le camphre ordinaire a été importé en Europe au ve siècle par les Arabes ; il existe dans le bois de certains arbres de la famille des Laurinées, notamment dans le *Laurus camphora* qui est répandu en Chine, au Japon et dans les îles de la Sonde. Pour l'en retirer, on fait bouillir les racines et les branches de l'arbre dans une marmite contenant de l'eau, et recouverte d'une grande épaisseur de paille de riz. Le camphre, entraîné par la vapeur d'eau, se dépose sur la paille d'où on le sépare au moyen du battage. Le camphre ainsi obtenu est le camphre brut. On le raffine en le mélangeant avec un peu de chaux et un peu de limaille de fer, puis le sublimant lentement dans de grands matras de verre. C'est une opération longue ; il faut en effet éviter l'ébullition du camphre, sans quoi la partie déjà sublimée fond et retombe dans le matras.

Le camphre se produit également par oxydation du bornéol ou du camphène (Berthelot).



$$\underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O} + O = H^2O + \underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O}$$

$$\underset{\text{Camphène.}}{C^{10}H^{16}} + O = \underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O}$$

Le camphre forme des masses cristallines demi-transparentes, d'odeur forte et pénétrante, ayant une saveur brûlante. Il fond à 175° et bout à 204° ; il possède dès la température ordinaire une forte tension de vapeur ; aussi se sublime-t-il dans les vases où on le conserve, et les dépôts de cristaux se font toujours du côté de la lumière, peut-être seulement parce que c'est ce même côté qui est le plus exposé aux variations de température.

Lorsque l'on le projette sur l'eau, il ne s'y dissout pas ou fort peu ($\frac{1}{1000}$), mais exécute à la surface de ce liquide des mouvements giratoires que l'on attribue à sa forte tension de vapeur.

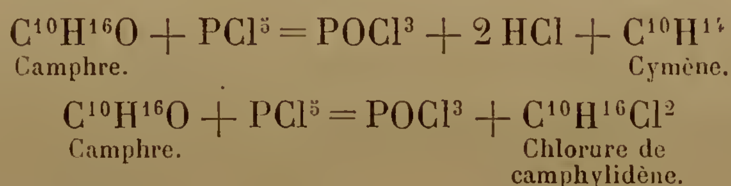
Le camphre est mou et s'aplatit sous le marteau ou le pilon ; on peut au contraire facilement le pulvériser en l'humectant de quelques gouttes d'alcool.

Le camphre des laurinées est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire varie avec la concentration de la solution et est exprimé par la formule :

$$\alpha_D = 55°,4' - ac$$

c étant la quantité de dissolvant contenue dans 100 parties de la solution et *a* un coefficient spécial pour chaque dissolvant ; ainsi a=0,1372 dans le cas de l'alcool, et 0,0438 pour l'éther acétique. On connaît en outre un camphre gauche que l'on trouve dans l'huile essentielle de matricaire, et un camphre inactif qui est le camphre synthétique. Toutes les propriétés de ces camphres et de leurs dérivés sont identiques, sauf leur action sur la lumière polarisée.

Le camphre est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique ; il ne se dissout ni dans les solutions acides ni dans les solutions alcalines. Les acides concentrés le dissolvent cependant, mais il précipite de nouveau par addition d'eau. Lorsque l'on traite le camphre par le perchlorure de phosphore, il donne du cymène et du *chlorure de camphylidène* :



$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + PCl^5 = POCl^3 + 2\,HCl + \underset{\text{Cymène.}}{C^{10}H^{14}}$$

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + PCl^5 = POCl^3 + \underset{\text{Chlorure de camphylidène.}}{C^{10}H^{16}Cl^2}$$

qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 155°, facilement solubles dans l'alcool. Celui-ci régénère le camphre quand on le chauffe avec de l'eau.

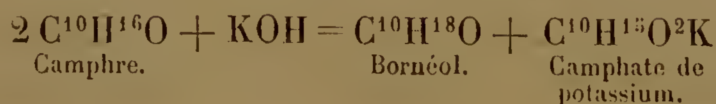
L'amalgame de sodium est sans action sur le camphre ; mais si l'on dissout le camphre dans le toluène et que l'on ajoute du sodium, on obtient un mélange de camphre sodé et de bornéol sodé (Baubigny) :



$$2\,\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + Na^2 = \underset{\text{Camphre sodé.}}{C^{10}H^{15}NaO} + \underset{\text{Bornéol sodé.}}{C^{10}H^{17}NaO}$$

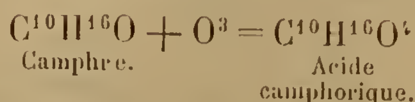
que l'eau convertit en un mélange de camphre et de bornéol ; on peut donc de cette façon réaliser l'hydrogénation du camphre.

La potasse alcoolique agit sur le camphre en le dédoublant en bornéol et camphate de potassium (Berthelot) :



$$2\,\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + KOH = \underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O} + \underset{\text{Camphate de potassium.}}{C^{10}H^{15}O^2K}$$

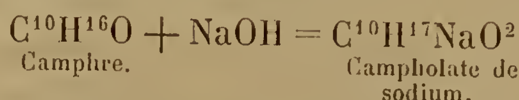
L'oxydation directe du camphre ne fournit jamais ce même acide camphique; ainsi, quand on fait bouillir le camphre avec l'acide azotique, on obtient l'acide camphorique :



$$C^{10}H^{16}O + O^3 = C^{10}H^{16}O^4$$

Camphre. Acide camphorique.

Lorsque l'on dirige la vapeur de camphre sur de la chaux sodée, il se produit du campholate de sodium :



$$C^{10}H^{16}O + NaOH = C^{10}H^{17}NaO^2$$

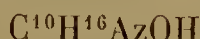
Camphre. Campholate de sodium.

de sorte que, si sa transformation en bornéol par la potasse rapproche le camphre des aldéhydes, son oxydation l'en éloigne. De même le camphre ne se combine pas avec les bisulfites alcalins, mais peut fournir une azone avec la phénylhydrazine :



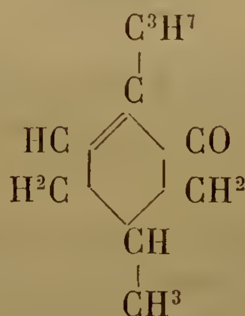
$$C^{10}H^{16}{=}Az^2HC^6H^5$$

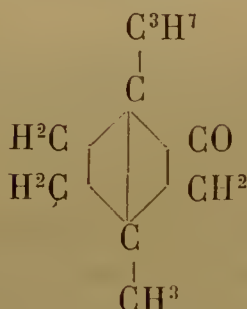
et une oxime avec l'hydroxylamine :



$$C^{10}H^{16}AzOH$$

Ces deux réactions montrent bien l'existence d'un groupe CO dans le camphre et comme son noyau est connu, grâce à sa transformation facile en cymène, on peut proposer pour le camphre l'une des deux formules :





qui ne diffèrent que par la situation de la double liaison.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU CAMPHRE.

1014. L'acide hypochloreux réagit sur le camphre en donnant naissance à un dérivé monochloré $C^{10}H^{15}ClO$. Celui-ci cristallise en fines aiguilles solubles dans l'alcool, fondant à 95°, se décomposant vers 200° avec perte d'acide chlorhydrique.

On prépare le *camphre monobromé* $C^{10}H^{15}BrO$ en chauffant à 130° du camphre avec son poids de brome, puis reprenant par

l'éther de pétrole qui dissout l'excès de camphre. On fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant ou dans l'éther. Le camphre monobromé cristallise en grands prismes clinorhombiques fusibles à 76°, bouillant à 274° ; il a la même odeur que le camphre. L'amalgame de sodium le convertit de nouveau en camphre ; l'acide azotique le transforme en camphre bromonitré. On a employé pendant longtemps le camphre monobromé en médecine comme antispasmodique ; il est à peu près délaissé aujourd'hui.

Lorsque, dans la préparation précédente, on emploie un excès de brome, il se produit du *camphre dibromé* $C^{10}H^{14}Br^{2}O$ que l'on sépare grâce à sa plus grande solubilité dans l'alcool. Il cristallise en tables orthorhombiques fusibles à 115°. Il se produit en même temps une petite quantité d'un isomère fusible à 61° et volatil avec la vapeur d'eau, ce qui permet de les séparer.

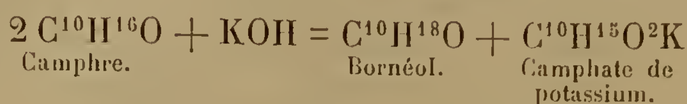
Le camphre chloré ou le camphre bromé chauffés à l'ébullition avec l'acide azotique fumant ne s'oxydent pas, mais se transforment en dérivés chloronitré ou bromonitré (R. Schiff, Cazeneuve). On précipite par l'eau, on lave le précipité avec l'ammoniaque, puis on le fait cristalliser dans l'alcool. Le *camphre chloronitré* forme des prismes incolores, fusibles à 76° ; le *camphre bromonitré* $C^{10}H^{14}BrO(AzO^{2})$ fond à 103°. La potasse alcoolique réagit sur le camphre bromonitré et donne du *nitrocamphre* $C^{10}H^{15}(AzO^{2})O$. Celui-ci est un corps jaune clair, fusible à 83°, soluble dans les alcalis, colorant les sels ferriques en rouge grenat. L'amalgame de sodium réduit sa solution potassique en le transformant en *amidocamphre* $C^{10}H^{15}(AzH^{2})O$. Celui-ci est une base énergique, bouillant à 246°, se combinant avec les acides en formant des sels bien cristallisés ; il réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

On connaît de même le *camphre iodé*, obtenu par l'action de l'iode sur le mélange de bornéol sodé et de camphre sodé que donne l'action du sodium sur le camphre. Il cristallise en prismes orthorhombiques, fusibles à 43°.

Le cyanure de mercure réagit sur le même mélange de camphre et de bornéol sodés. On obtient le *camphre cyané* $C^{10}H^{15}O\text{-}CAz$, qui se dépose en beaux prismes fusibles à 127°, bouillant à 250°, mais se sublimant dès la température de 100°.

ACIDE CAMPHIQUE.

L'oxydation du camphre fournit uniquement l'acide camphorique dont nous parlons plus loin, mais on obtient un acide renfermant un atome d'oxygène de plus que le camphre, en traitant ce composé par la potasse alcoolique (Berthelot) :

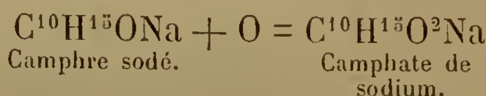


$$2\,C^{10}H^{16}O + KOH = C^{10}H^{18}O + C^{10}H^{15}O^{2}K$$

Camphre. Bornéol. Camphate de potassium.

On chauffe du camphre à 180° avec de la potasse alcoolique, puis on précipite le bornéol et le camphre inattaqué par addition d'eau. On sature exactement la solution aqueuse par l'acide sulfurique, on évapore à sec et on reprend le résidu par l'alcool.

Le camphre sodé attire directement l'oxygène de l'air et se transforme en camphate de sodium (de Montgolfier) :



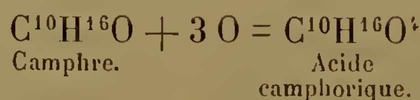
$$C^{10}H^{15}ONa + O = C^{10}H^{15}O^{2}Na$$

Camphre sodé. Camphate de sodium.

L'acide camphique est amorphe; il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et l'alcool. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 15°,8'$. Les camphates alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans un excès d'alcali. Ils précipitent les sels de cuivre en vert.

ACIDE CAMPHORIQUE.

1015. — L'oxydation du camphre par l'acide nitrique fournit l'acide camphorique :



$$C^{10}H^{16}O + 3\,O = C^{10}H^{16}O^{4}$$

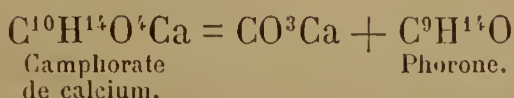
Camphre. Acide camphorique.

On chauffe au réfrigérant ascendant du camphre avec 10 fois son poids d'acide azotique ordinaire. Lorsque le dégagement de vapeurs rutilantes est terminé, on évapore à sec, puis on dissout les cristaux dans le carbonate de potassium, on concentre la solution, et on la précipite par l'acide azotique. L'acide camphorique cristallise par refroidissement.

Cet acide cristallise en lames incolores, fusibles à 70°, peu sobles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Comme le camphre lui-même, l'acide camphorique peut exister sous trois modifications : dextrogyre, lévogyre et inactif. Il existe en outre un acide camphorique formé par union de

molécules égales d'acides droit et gauche, et que l'on appelle acide camphoracémique. L'acide camphorique droit, chauffé avec de l'eau à 300°, donne l'acide camphoracémique et l'acide camphorique inactif. Ses transformations sont donc analogues à celles de l'acide tartrique droit (Jungfleisch).

Soumis à la distillation sèche, l'acide camphorique perd de l'eau et se convertit en anhydride camphorique $C^{10}H^{14}O^3$. En présence des alcalis, le dédoublement est tout autre ; il se forme un carbonate et de la phorone :



$$C^{10}H^{14}O^4Ca = CO^3Ca + C^9H^{14}O$$

Camphorate de calcium. Phorone.

Cette réaction est importante ; l'acide camphorique ne perd, par distillation même avec un excès de chaux, qu'une seule molécule d'acide carbonique. Il ne renferme donc vraisemblablement qu'un carboxyle. Il joue cependant le rôle d'un acide bibasique, et peut former des sels neutres et des sels acides. Le *camphorate neutre d'ammonium* $C^{10}H^{14}O^4(AzH^4)^2$ s'obtient en dissolvant l'acide camphorique dans un excès d'ammoniaque, puis évaporant. Il est très soluble dans l'eau. Le *camphorate acide d'ammonium* $C^{10}H^{15}O^4(AzH^4),3\,H^2O$ s'obtient en projetant du bicarbonate d'ammonium dans une solution bouillante d'acide camphorique. Le *sel neutre de calcium* est amorphe, presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante.

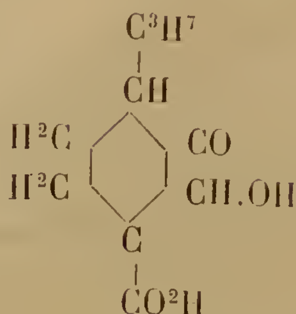
L'acide camphorique peut de même former deux classes d'éthers. Ainsi, avec l'alcool ordinaire, on obtient l'*acide éthylcamphorique* $C^{10}H^{15}O^4C^2H^5$, liquide oléagineux non distillable, soluble dans l'eau et formant des sels amorphes, et le *camphorate d'éthyle* $C^{10}H^{14}O^4(C^2H^5)^2$, liquide bouillant à 285°.

Lorsque l'on distille l'acide camphorique, il perd une molécule d'eau et se convertit en *anhydride camphorique* $C^{10}H^{14}O^3$; on le purifie en le faisant recristalliser dans l'alcool. Il se dépose en beaux prismes fusibles à 217°, bouillant vers 270°. Il est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther.

L'ébullition avec l'eau ne l'hydrate que très difficilement, mais il se dissout aisément dans les alcalis en donnant des camphorates.

Les réactions qui précèdent nous ont montré que l'acide camphorique ne contenait qu'un seul carboxyle tout en étant bibasique. Ces réactions, ainsi que la synthèse de cet acide au moyen

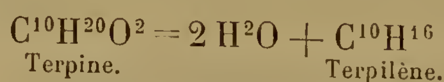
du camphre, s'expliquent fort bien si l'on admet que c'est un acide phénol :



et que l'oxhydrile phénolique y prend des propriétés nettement acides grâce au voisinage du groupe CO. Cette formule a été vérifiée par la formation de deux camphorates d'éthyle $C^{10}H^{15}O^4C^2H^5$ obtenus, l'un en traitant l'acide camphorique en dissolution dans l'alcool par un courant de gaz chlorhydrique, l'autre en saponifiant par la potasse caustique le camphorate diéthylique (Friedel).

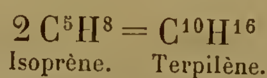
TERPILÈNE $C^{10}H^{16}$.

1016. — Le terpilène est un isomère du térébenthène que l'on obtient pur en décomposant le dichlorhydrate de térébenthène par la potasse caustique (Berthelot). Le même hydrocarbure prend naissance lorsque l'on chauffe la terpine ou le terpilénol avec l'acide sulfurique concentré :



$$\underset{\text{Terpine.}}{C^{10}H^{20}O^2} = 2\,H^2O + \underset{\text{Terpilène.}}{C^{10}H^{16}}$$

La synthèse en a été réalisée par G. Bouchardat en chauffant l'isoprène qui double sa formule et se convertit en terpilène :



$$\underset{\text{Isoprène.}}{2\,C^5H^8} = \underset{\text{Terpilène.}}{C^{10}H^{16}}$$

Les terpilènes existent mélangés à d'autres hydrocarbures dans la plupart des essences naturelles; ainsi l'essence de citron (*citrène*), de ciguë (*cicutène*), de caoutchouc (*caoutchine*), sont principalement formées de terpilène. Le terpilène est liquide, il bout entre 171° et 177° suivant son origine. Il est caractérisé par la propriété de s'unir avec de l'acide chlorhydrique en donnant immédiatement un dichlorhydrate fusible à 50°, sans trace de monochlorhydrate.

TERPILÉNOL $C^{10}H^{16}H^2O$.

1017. — Tandis que l'acide chlorhydrique fournit avec le terpilène immédiatement le dichlorhydrate, l'acide acétique donne au contraire un monoacétate, qui, saponifié par la potasse al-

coolique, se transforme en monohydrate de terpilène $C^{10}H^{16},H^2O$ ou *terpilénol* (G. Bouchardat et Lafont).

Ce corps est un liquide incolore, visqueux, ayant une odeur piquante; quand il est pur, il distille sans altération à 218°. L'acide chlorhydrique le convertit immédiatement et à froid en dichlorhydrate de terpilène.

L'acétate de terpilénol $C^{10}H^{16}C^2H^4O^2$ s'obtient en abandonnant à froid, en contact pendant plusieurs mois, 1 volume d'essence de térébenthine avec 3 volumes d'acide acétique cristallisable. On traite alors le produit par l'eau pour enlever l'excès d'acide acétique, puis on le soumet au fractionnement dans le vide, et on recueille la portion bouillant vers 115° sous une pression de 1 centimètre de mercure.

Sous le nom de *terpinol*, on a décrit des composés répondant à la formule $C^{10}H^{16},H^2O$ obtenus dans la décomposition de la terpine soit par la chaleur, soit par l'acide sulfurique, et qui sont des mélanges de terpilène et de terpane.

TERPINE $C^{10}H^{16},2H^2O$.

1018. Le terpilène peut également former un dihydrate qui est connu sous le nom de terpine. Celle-ci prend naissance quand on abandonne le térébenthène avec un mélange d'eau, d'alcool et d'un acide. Pour la préparer, on mélange 4 litres d'essence de térébenthine fraîche avec 3 litres d'alcool à 80° et 1 litre d'acide nitrique et on agite fréquemment le mélange que l'on abandonne à la température de 20 à 30°. Au bout de quinze jours à un mois, il se dépose des cristaux dont on peut recueillir environ 1 kilogramme. On les essore et on les fait cristalliser dans l'alcool bouillant. D'après Flavitzky, l'hydratation est plus rapide quand on remplace l'acide azotique par l'acide chlorhydrique.

La terpine cristallise en prismes orthorhombiques volumineux, contenant une molécule d'eau de cristallisation, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool et l'essence de térébenthine. Elle fond vers 103°, et reste longtemps en surfusion; elle peut distiller sans décomposition à 250°. Lorsqu'elle est anhydre, elle fond à 150°. L'acide chlorhydrique convertit la terpine en dichlorhydrate de terpilène, fusible à 50°; l'acide sulfurique la transforme en terpilène, il se forme en même temps des produits de polymérisation.

On rencontre dans un grand nombre d'essences naturelles un composé $C^{10}H^{18}O$ qui est un anhydride de la terpine ou *terpane*. Ce composé prend aussi naissance en traitant la terpine par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique concentré (*terpinol*). Pour l'extraire du produit de la réaction, on traite le mélange bien refroidi par l'acide chlorhydrique, on lave à l'eau froide, puis avec un peu de lessive faible de potasse; on distille au bain-marie dans le vide le liquide insoluble, puis on le fait cristalliser dans un mélange réfrigérant. Le terpane cristallise en gros prismes fusibles à 0°; il s'unit avec l'acide chlorhydrique en donnant un monochlorhydrate cristallisé.

COLOPHÈNE.

1019. — Les carbures térébéniques sont susceptibles de se polymériser en donnant des produits assez mal définis, dont nous ne décrirons que deux, le ditérébène ou colophène et le tétratérébenthène.

Le *colophène* $C^{20}H^{32}$ a été obtenu par Deville en distillant, après 24 heures de repos, du térébenthène additionné de $\frac{1}{20}$ d'acide sulfurique. On recueille à part ce qui passe au-dessus de 210° et on le soumet à une nouvelle rectification sur un alliage de potassium et d'antimoine.

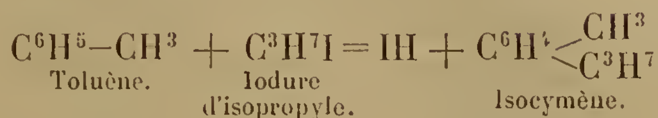
Le colophène est une huile incolore, présentant une belle fluorescence bleu indigo, bouillant à 310°. Il fixe directement le chlore en donnant un tétrachlorure $C^{20}H^{32}Cl^{4}$ cristallisé en aiguilles.

La *tétratérébenthène* $C^{40}H^{64}$ se forme dans l'action du trichlorure d'antimoine sur l'essence de térébenthine. C'est un corps solide, non volatil, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'éther; il fournit un monochlorhydrate et un dichlorhydrate. Fortement chauffé, il se dédouble en colophène et terpilène (Riban).

ISOCYMÈNES.

1020. — Tous les composés que nous venons d'étudier se rattachaient au cymène ou p. méthylpropylbenzine. On connaît également les méthylisopropylbenzines désignées sous le nom d'isocymènes.

Le *m. isocymène* a été obtenu au moyen du toluène, de l'iodure d'isopropyle et du chlorure d'aluminium.



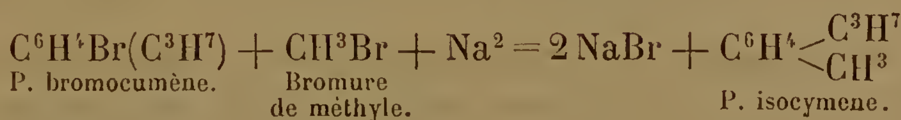
$$C^6H^5{-}CH^3 + C^3H^7I = IH + C^6H^4{<}^{CH^3}_{C^3H^7}$$

Toluène. Iodure d'isopropyle. Isocymène.

On le rencontre en petite quantité à côté du cymène ordinaire, parmi les produits de déshydratation du camphre, mais il existe en quantité notable dans les essences de résine, provenant de la distillation sèche de la colophane, d'où l'on peut le retirer en agitant ces essences avec l'acide sulfurique concentré, les lavant à la soude, puis distillant dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide insoluble qui distille est converti en dérivé sulfoné au moyen de l'acide sulfurique fumant, puis on purifie son sel de sodium par cristallisations et on le décompose par l'acide chlorhydrique concentré (Kelbe).

L'isocymène est un liquide incolore, bouillant à 175°, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant. Le chlore et le brome le convertissent, même à froid, en dérivés chlorés ou bromés dans la chaîne latérale. L'acide azotique concentré le transforme en *nitro m. isocymène* $C^{10}H^{13}(AzO^2)$ liquide, bouillant en se décomposant partiellement à 255°, et en *trinitroisocymène* $C^{10}H^{11}(AzO^2)^3$ qui cristallise en lamelles jaunes fusibles à 72°. L'acide azotique étendu le convertit à l'ébullition en acide m. toluique.

On connaît également le *p. isocymène* $C^6H^4{<}^{CH^3\,(1)}_{C^3H^7\,(4)}$ qui se forme par l'action du chlorure d'isopropyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium (Silva), ainsi que par l'action du sodium sur un mélange de p. bromocumène et de bromure de méthyle (Jacobsen) :



$$C^6H^4Br(C^3H^7) + CH^3Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^4{<}^{C^3H^7}_{CH^3}$$

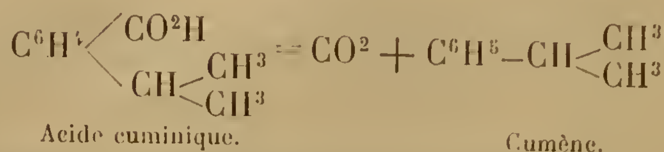
P. bromocumène. Bromure de méthyle. P. isocymène.

Il est liquide et bout à 172°.

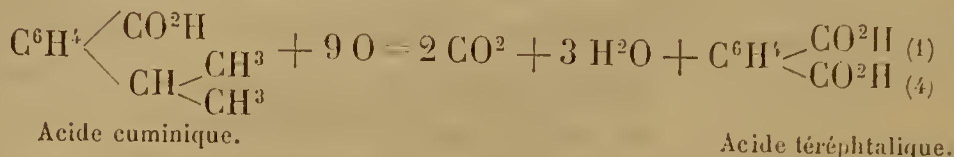
ALCOOL CUMINIQUE.

1021. — A l'isocymène se rattache l'alcool, l'aldéhyde et l'acide cuminique qui en dérivent par substitution dans le groupe méthyle. Ces divers composés n'ont pas été préparés

synthétiquement avec l'isocymène, mais la formation de cumène par distillation de l'acide cuminique avec la chaux :

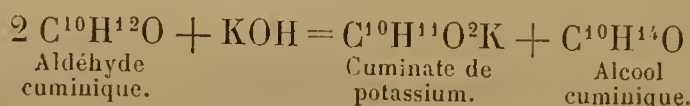


ainsi que la formation d'acide téréphtalique par oxydation au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique :



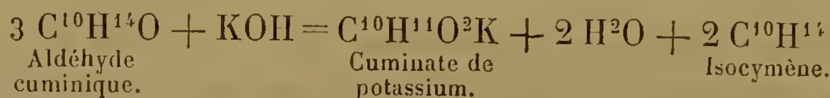
ne peuvent laisser de doute sur sa constitution.

L'alcool cuminique se prépare en faisant agir la potasse alcoolique sur l'aldéhyde cuminique (Kraut) :



Après une heure d'ébullition, on ajoute de l'eau au liquide ; il se sépare une couche huileuse formée d'alcool cuminique, d'aldéhyde et de cymène formé dans une réaction secondaire. On l'agite avec du bisulfite de soude, puis on la rectifie.

C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, mais assez faible, bouillant à 243°. L'acide azotique le convertit en acide cuminique; la potasse alcoolique le détruit d'après l'équation :



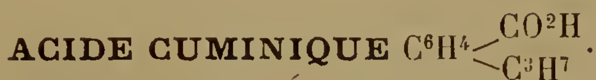
ALDÉHYDE CUMINIQUE.

1022. — L'aldéhyde cuminique existe toute formée dans l'essence de cumin, où elle est mélangée avec du cymène ordinaire (Cahours et Gehrardt). On l'en retire en soumettant cette essence à la distillation fractionnée et agitant avec du bisulfite de sodium les portions passant au-dessus de 200°. Le magma qui se forme est essoré, lavé à l'éther, puis décomposé par une solution concentrée et chaude de carbonate de sodium. La couche insoluble qui surnage est décantée, séchée sur le chlorure de calcium, puis distillée à l'abri de l'air.

C'est un liquide incolore, d'une odeur forte, d'une saveur brûlante; elle bout à 220°. Au contact de l'air, elle se résinifie et se transforme partiellement en acide cuminique. Cette même réaction est effectuée facilement par les oxydants, même les plus faibles.

Le perchlorure de phosphore la convertit en chlorure de cumylène $C^{10}H^{12}Cl^2$, liquide épais, bouillant à 255°, qui n'est attaqué par l'eau à aucune température, ni à froid par la potasse.

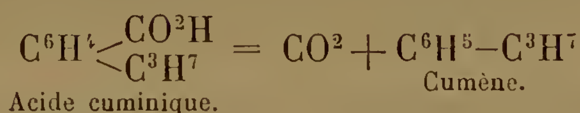
ACIDE CUMINIQUE $C^6H^4<^{CO^2H}_{C^3H^7}$.



1023. — L'acide cuminique prend naissance dans l'oxydation de l'aldéhyde cuminique. Le meilleur procédé pour le préparer consiste à faire tomber goutte à goutte l'aldéhyde cuminique sur la potasse fondue; il se dégage de l'hydrogène, et il se fait du cuminate de potassium. Le produit de la réaction est repris par l'eau et précipité par l'acide chlorhydrique; enfin on purifie l'acide cuminique par des cristallisations dans l'alcool.

L'acide cuminique cristallise en belles aiguilles incolores, d'odeur désagréable, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il fond à 115° et bout à 250°; il est volatil avec la vapeur d'eau.

Quand on le distille avec un excès de chaux, il se décompose en acide carbonique et cumène :



$$C^6H^4<^{CO^2H}_{C^3H^7} = CO^2 + C^6H^5-C^3H^7$$

Acide cuminique. Cumène.

Le *cuminate de baryum* $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ba,2H^2O$ cristallise en belles lamelles nacrées peu solubles dans l'eau chaude; le *sel de potassium* est très soluble dans l'eau et déliquescent. Le *cuminate d'éthyle* $C^{10}H^{11}O^2C^2H^5$, préparé en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans une solution d'acide cuminique dans l'alcool absolu, est liquide et bout à 240°.

Le perchlorure de phosphore le convertit en *chlorure de cumyle* $C^{10}H^{11}OCl$, bouillant à 257°. Ce chlorure réagit sur le cuminate de sodium en donnant l'*anhydride cuminique* $(C^{10}H^{11}O)^2O$, qui cristallise en rhomboèdres.

La distillation sèche du cuminate d'ammonium fournit le *cumonitrile* $C^9H^{11}CAz$, bouillant à 239°.

L'acide cuminique donne facilement des dérivés de substitu-

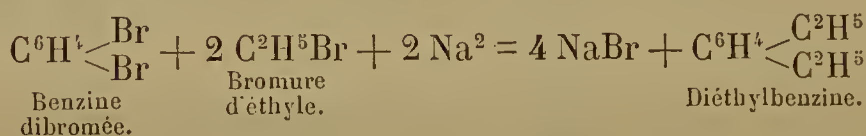
tion; l'agent de substitution se met à la place $_{(3)}$ par rapport au carboxyle $_{(1)}$. L'*acide bromocuminique* $C^{10}H^{11}ClO^2$ fond à 151°; il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther.

L'*acide nitrocuminique* $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(C^3H^7)_{(4)}(AzO^2)_{(3)}$ cristallise en lamelles jaunes fusibles à 157°, se colorant en rouge à la lumière. Quand on le chauffe avec de la baryte caustique, il se produit du scatol. Si, pour nitrer l'acide cuminique, on a employé un mélange d'acides sulfurique et nitrique, on obtient une petite quantité d'*acide dinitrocuminique* $C^{10}H^{10}(AzO^2)^2O^2$ fusible à 220°; enfin l'acide nitrocuminique isomère $C^6H^3(AzO^2)_{(2)}(CO^2H)_{(1)}(C^3H^7)_{(4)}$ a été obtenu en oxydant par l'acide chromique l'acide nitrocuménylacrylique. Il fond à 99°.

Ces acides fournissent par réduction les *acides amidocuminiques*. Celui qui correspond au premier acide nitré fond à 104°; son isomère se décompose sans fondre.

DIÉTHYLBENZINES.

1024. — Parmi les trois diéthylbenzines que prévoit la théorie, une seule est connue; c'est la p. diéthylbenzine que l'on obtient en faisant réagir le sodium sur une dissolution de dibromobenzine dans le bromure d'éthyle (Fittig et Kœnig).



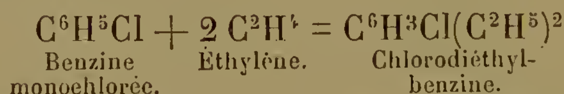
$$C^6H^4\!<^{Br}_{Br} + 2\,C^2H^5Br + 2\,Na^2 = 4\,NaBr + C^6H^4\!<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$$

Benzine dibromée. Bromure d'éthyle. Diéthylbenzine.

Elle prend également naissance, en même temps que l'éthylbenzine, dans l'action du chlorure d'éthyle ou de l'éthylène sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Balsohn).

C'est un liquide incolore, bouillant à 178°, ayant à 15° une densité de 0,8707. L'oxydation le transforme d'abord en acide éthylbenzoïque, puis en acide térephtalique.

Les dérivés chlorés de cet hydrocarbure n'ont pas été préparés directement, mais on les a obtenus en faisant réagir l'éthylène sur les benzines chlorées en présence de chlorure d'aluminium (Istrati) :



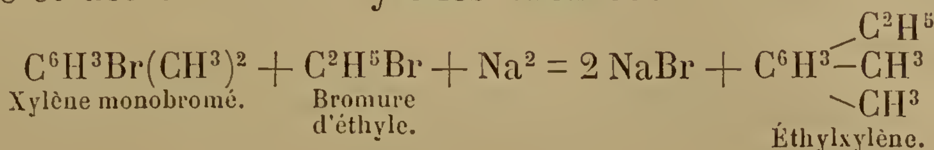
$$C^6H^5Cl + 2\,C^2H^4 = C^6H^3Cl(C^2H^5)^2$$

Benzine monochlorée. Éthylène. Chlorodiéthylbenzine.

Le dérivé monochloré bout à 216°; le dérivé dichloré à 247°. Le dérivé tétrachloré est solide, fond à 45° et bout à 290°.

DIMÉTHYLÉTHYLBENZINES.

1025. — Les diméthyléthylbenzines ou éthylxylènes ont pu être obtenus en traitant par le sodium un mélange de bromure d'éthyle et des différents xylènes bromés :

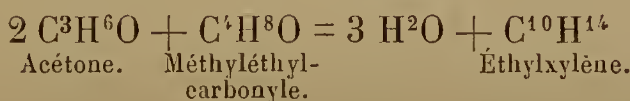


Ces composés seront donc au nombre de six, comme les xylènes monobromés.

L'*éthylxylène* $C^6H^3(C^2H^5)_{(1)}(CH^3)^2_{(2,\ 4)}$ ainsi préparé est liquide et bout à 183°. Sa densité à 20° est 0,8783.

L'action du chlorure de zinc ou de l'iode sur le camphre fournit un *éthylxylène* $C^6H^3(C^2H^5)_{(1)}(CH^3)^2_{(3,\ 4)}$ bouillant à 189°. L'oxydation le convertit en acide p. xylilique.

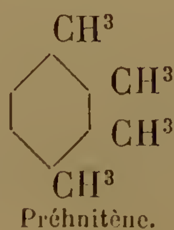
L'*éthylxylène* symétrique $C^6H^3(C^2H^5)_{(1)}(CH^3)^2_{(3,\ 5)}$ se forme par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'acétone ordinaire et de méthyléthylcarbonyle (Jacobsen) :



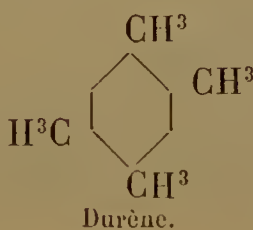
Ce mode de formation, comparable à celui du mésitylène, indique que ce composé a une formule symétrique. On a pu du reste l'obtenir en traitant le m. bromo m. xylène par le bromure d'éthyle et le sodium. Il bout à 185°. Sa densité à 20° est 0,861. L'acide azotique étendu l'oxyde et le convertit en acide uvitique et en acide mésitylénique.

PRÉHNITÈNE.

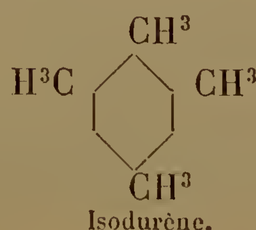
1026. — Les tétraméthylbenzines prévues par la théorie sont au nombre de trois ; toutes trois sont connues et sont désignées sous les noms de préhnitène, durène et isodurène (1).



Préhnitène.



Durène.



Isodurène.

(1) Ces composés sont fréquemment désignés sous les noms de préhnitol, durol et isodurol. Comme ce sont les seuls hydrocarbures dont le nom français soit ter-

Le préhnitène ne se rencontre ni dans les huiles du goudron de houille, ni dans les produits de l'action du chlorure de méthyle sur le xylène en présence de chlorure d'aluminium. On l'obtient par transposition moléculaire du durène, en opérant de la façon suivante : on dissout le durène pulvérisé dans 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe quelques heures à 100°. La solution sulfurique, refroidie, laisse déposer par addition de glace un précipité formé de 3 acides sulfonés. On les convertit en sels de baryum, puis en amides, et on soumet celles-ci à une cristallisation fractionnée dans l'alcool. L'amide fusible à 187°, chauffée à 170° avec l'acide chlorhydrique fumant, fournit le préhnitène (Jacobsen).

Cet hydrocarbure cristallise dans un mélange réfrigérant en grands cristaux fusibles à — 4°. Il bout à 204°. Le brome le convertit à froid en présence d'une petite quantité d'iode, en *dibromopréhnitène* $C^6Br^2(CH^3)^4$ qui cristallise en longs prismes fusibles à 210°. Le *dinitropréhnitène* $C^6(AzO^2)^2(CH^3)^4$ s'obtient en dissolvant l'hydrocarbure dans l'acide azotique fumant. Il cristallise en prismes jaunes fusibles à 178°.

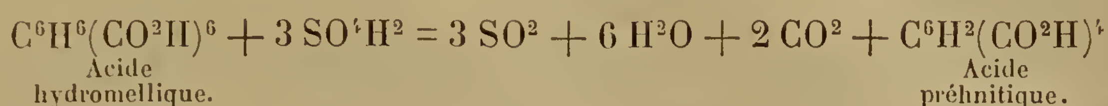
L'acide *préhnitène sulfonique* peut être obtenu par dissolution du préhnitène dans l'acide sulfurique froid, puis précipitation par l'eau. On peut également l'obtenir en traitant son amide par l'acide nitreux. Il cristallise en aiguilles peu solubles ; le sel de baryum $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba$ est peu soluble dans l'eau bouillante ; son amide $C^{10}H^{13}SO^2AzH^2$ fond à 187°.

Lorsque l'on chauffe pendant 12 heures au réfrigérant à reflux un mélange de préhnitène et d'acide azotique étendu, il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se produit de l'*acide préhnitylique* $C^6H^2(CO^2H)_{(1)}(CH^3)^3_{(2,3,4)}$, qui cristallise en longs prismes fusibles à 167°,5, volatils avec la vapeur d'eau, facilement solubles dans l'alcool. Son sel de calcium $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ca,4H^2O$ cristallise en prismes peu solubles dans l'eau. Distillé avec un excès de chaux, il fournit l'hémellitène.

L'*acide préhnitique* $C^6H^2(CO^2H)^4_{(1,2,3,4)}$ qui est l'acide tétrabasique correspondant au préhnitène n'a pas été obtenu par oxydation de cet hydrocarbure, mais on l'obtient en même temps que

miné en *ol*, nous préférons changer leur terminaison, réservant la désinence *ol* pour les phénols et les alcools.

son isomère, l'*acide mellophanique* $C^6H^2(CO^2H)^4$ $_{(1,\ 2,\ 3,\ 5)}$ en chauffant l'acide hydromellique avec l'acide sulfurique concentré.



$$\underset{\text{Acide hydromellique.}}{C^6H^6(CO^2H)^6} + 3\,SO^4H^2 = 3\,SO^2 + 6\,H^2O + 2\,CO^2 + \underset{\text{Acide préhnitique.}}{C^6H^2(CO^2H)^4}$$

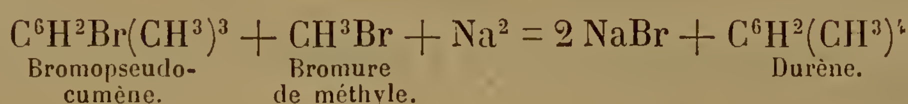
On opère de la façon suivante : on chauffe l'acide hydromellique avec 5 fois son poids d'acide sulfurique jusqu'à ce que celui-ci commence à bouillir, puis on laisse refroidir et on ajoute un excès d'eau à la liqueur brune, et après refroidissement on l'agite avec l'éther.

Le résidu de la distillation de l'éther est repris par l'eau qui dissout les acides préhnitique et mellophanique, et laisse l'acide trimésique qui a pu se former en même temps ; enfin on les sépare en les faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau (Baeyer).

L'acide préhnitique cristallise en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 239° en se convertissant en un anhydride. Son *sel de baryum* $(C^{10}H^5O^8)^2Ba,3H^2O$ cristallise en octaèdres. Le préhnitate de méthyle $C^{10}H^5O^8CH^3$ forme des prismes courts fusibles vers 107°, sublimables. L'amalgame de sodium le convertit en acide hydropréhnitique qui est sirupeux.

DURÈNE.

1027. — Le durène a été découvert par Fittig et Janasch en traitant le bromopseudocumène par le bromure de méthyle et le sodium.



$$\underset{\text{Bromopseudo-cumène.}}{C^6H^2Br(CH^3)^3} + \underset{\text{Bromure de méthyle.}}{CH^3Br} + Na^2 = 2\,NaBr + \underset{\text{Durène.}}{C^6H^2(CH^3)^4}$$

Il se produit en quantité notable quand on fait réagir le chlorure de méthyle sur le toluène ou le xylène en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts). Enfin on le trouve en petite quantité dans le goudron de houille.

Il cristallise en petites lamelles clinorhombiques d'odeur camphrée, fusibles à 80°, bouillant à 189-191°. Il est très soluble dans l'alcool et la benzine, peu soluble à froid dans l'acide acétique.

Le durène se dissout à froid dans le brome ; par évaporation de l'excès de brome, on obtient le *dibromodurène* $C^6Br^2(CH^3)^4$ en longues aiguilles fusibles à 199°, sublimables ; il est presque insoluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant. Le *dinitrodurène* $C^6(AzO^2)^2(CH^3)^4$ cristallise en prismes rhomboïdaux

fusibles à 205°, sublimables, solubles dans l'éther et la benzine, peu solubles dans l'alcool.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid le durène et le précipite sans altération par addition d'eau; mais, si l'on chauffe cette solution pendant plusieurs heures à 100°, il se fait un mélange de trois dérivés sulfonés. Deux se rattachent au pseudocumène, le troisième au préhnitène.

Le *monobromodurène* $C^6HBr(CH^3)^4$ se prépare en additionnant de brome une solution acétique de durène refroidie à 0°, puis distillant avec la vapeur d'eau, et purifiant le produit par cristallisation dans la benzine. Il cristallise en lamelles brillantes fusibles à 61°, peu solubles dans l'alcool.

Au contraire, la chlorhydrine sulfurique SO^3HCl convertit le durène en un acide sulfoné qui cristallise en petites aiguilles assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Son sel de sodium $(C^{10}H^{13}SO^3)Na,\frac{1}{2}H^2O$ cristallise en lamelles solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool. Quand on le fond avec la potasse caustique, on obtient un phénol, le *durénol* $C^6H(OH)(CH^3)^4$ cristallisé en prismes fusibles à 117°, bouillant à 249°, facilement volatils avec la vapeur d'eau.

ACIDE CUMYLIQUE.

1028. — L'oxydation du durène par l'acide azotique étendu fournit l'acide cumylique $C^{10}H^{12}O^2$, et l'acide cumidique $C^{10}H^{10}O^4$, qui en diffèrent par transformation de 1 ou de 2 groupes CH^3 en groupes CO^2H. On peut en outre y rattacher l'acide pyromellique $C^6H^2(CO^2H)^4$.

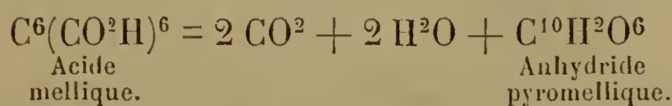
On fait bouillir au réfrigérant ascendant le durène avec l'acide azotique étendu de une fois et demie son volume d'eau. Lorsque tout l'hydrocarbure a disparu, on distille avec la vapeur d'eau; l'acide cumylique distille, tandis que l'acide cumidique reste dans la cornue.

L'*acide cumylique* $C^6H^2(CH^3)^3(CO^2H)$ se dépose de sa solution alcoolique en prismes fusibles à 140-150°, sublimables; il est très peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther. Son *sel de baryum* $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ba,7H^2O$ cristallise en prismes efflorescents.

L'*acide cumidique* $C^6H^2(CH^3)^2(CO^2H)^2$ est à peu près insoluble dans l'eau, l'éther et la benzine; il se dissout aisément dans l'al-

cool. A une température élevée, il se sublime sans fondre. *Son sel de baryum* $C^{10}H^{10}O^4Ba,2H^2O$ cristallise en tables rhomboïdales nacrées.

L'*acide pyromellique* $C^6H^2(CO^2H)^4$ a été obtenu par Erdmann parmi les produits de distillation sèche de l'acide mellique.


$$\underset{\text{Acide mellique.}}{C^6(CO^2H)^6} = 2\,CO^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Anhydride pyromellique.}}{C^{10}H^2O^6}$$

On le prépare le plus aisément en distillant par petites portions du mellate de sodium et de l'acide sulfurique. Le produit distillé est converti en sel de sodium ; on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, puis on le décompose par l'acide chlorhydrique.

L'acide pyromellique cristallise en prismes anorthiques peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il fond à 264°, perd $2H^2O$ et se convertit en anhydride. Le pyromellate de baryum est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, même bouillante.

Les pyromellates alcalins sont facilement solubles dans l'eau.

L'*éther pyromellique* $C^6H^2(CO^2C^2H^5)^4$ cristallise en lames fusibles à 83°, se sublimant à une température plus élevée.

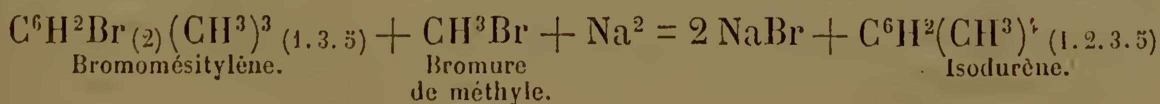
L'*anhydride pyromellique* $C^6H^2\left(<^{CO}_{CO}>O\right)^2$ cristallise en longues aiguilles fusibles à 286°, facilement sublimables. Il est assez soluble dant l'eau bouillante qui le convertit de nouveau en acide pyromellique.

L'acide pyromellique fixe 4 atomes d'hydrogène lorsque l'on traite par l'amalgame de sodium une solution aqueuse de son sel de sodium.

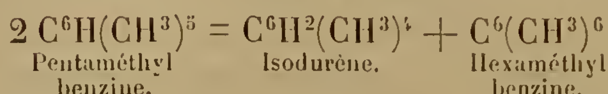
L'*acide hydropyromellique* $C^{10}H^{10}O^8$ est une masse cristalline hygroscopique, très soluble dans l'eau, fusible en se décomposant partiellement. Les sels ressemblent beaucoup à ceux de l'acide pyromellique, mais ils sont plus solubles.

ISODURÈNE.

1029. — L'isodurène a été découvert par Janasch dans l'action du sodium sur le mélange de bromomésitylène et de bromure de méthyle.


$$\underset{\text{Bromomésitylène.}}{C^6H^2Br_{(2)}(CH^3)^3{}_{(1.3.5)}} + \underset{\text{Bromure de méthyle.}}{CH^3Br} + Na^2 = 2\,NaBr + \underset{\text{Isodurène.}}{C^6H^2(CH^3)^4{}_{(1.2.3.5)}}$$

C'est la seule tétraméthylbenzine qui puisse prendre naissance dans l'action du bromure de méthyle sur le mésitylène en présence de chlorure d'aluminium; enfin, on en obtient dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur la pentaméthylbenzine (Jacobsen).



$$2\,C^6H(CH^3)^5 = C^6H^2(CH^3)^4 + C^6(CH^3)^6$$

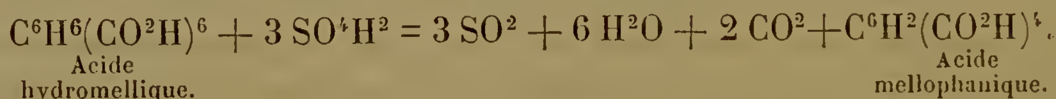
Pentaméthyl benzine. — Isodurène. — Hexaméthyl benzine.

Cet hydrocarbure est liquide et bout à 199°. Le brome le convertit à froid en présence d'un peu d'iode en un dérivé monobromé et en un dérivé dibromé. Le *bromoisodurène* $C^6H(CH^3)^4Br$ est liquide et bout à 252°. Il se prend dans un mélange réfrigérant en lamelles cristallines. Le *dibromoisodurène* $C^6Br^2(CH^3)^4$ cristallise en aiguilles fusibles à 199°, peu solubles dans l'alcool froid. Un mélange d'acides sulfurique et nitrique convertit l'isodurène en un dérivé dinitré $C^6(AzO^2)^2(CH^3)^4$ qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 156°.

L'acide sulfurique fumant dissout l'isodurène sans que l'on observe de transpositions moléculaires semblables à celles qu'éprouve le durène : il se produit un acide monosulfoné qui se précipite lorsque l'on ajoute de l'eau. Il cristallise en lamelles fusibles au-dessous de 100°. *Son sel de baryum* $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba$ forme de fines aiguilles peu solubles dans l'eau; son *amide* $C^{10}H^{13}SO^2AzH^2$ fond à 142°.

ACIDE MELLOPHANIQUE.

A l'isodurène se rattache un acide tétracarboné, l'*acide mellophanique* $C^6H^2(CO^2H)^4_{(1,\,2,\,3,\,5)}$ qui se produit dans l'oxydation de l'isodurène par le permanganate de potassium; mais on l'obtient plus aisément par le dédoublement de l'acide hydromellique au moyen de l'acide sulfurique (Baeyer).



$$C^6H^6(CO^2H)^6 + 3\,SO^4H^2 = 3\,SO^2 + 6\,H^2O + 2\,CO^2 + C^6H^2(CO^2H)^4.$$

Acide hydromellique. — Acide mellophanique.

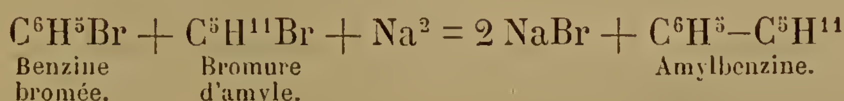
Il se produit en même temps de l'acide préhnitique et de l'acide trimésique, et nous avons indiqué § 1024 le moyen de séparer ces trois acides. L'acide mellophanique reste dans les eaux mères de l'acide préhnitique. On le purifie en le précipitant par l'acide chlorhydrique, le séchant, puis le chauffant pour le convertir en anhydride; on épuise alors par l'éther la masse fondue et pulvérisée, et on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante.

L'acide mellophanique fond à 238° en se transformant en anhy-

dride; il est assez soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses sels cristallisent généralement mal; sa solution aqueuse précipite à chaud par l'acétate de calcium, et le précipité se redissout par refroidissement.

AMYLBENZINE.

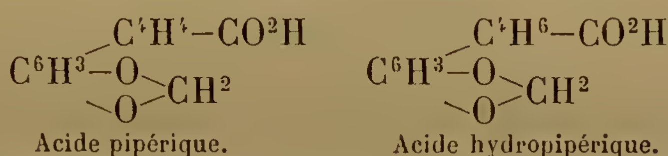
1030. — Le sodium réagit sur un mélange de benzine bromée et de bromure d'amyle en donnant l'amylbenzine (Fittig et Tollens).



$$\underset{\text{Benzine bromée.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Bromure d'amyle.}}{C^5H^{11}Br} + Na^2 = 2\,NaBr + \underset{\text{Amylbenzine.}}{C^6H^5-C^5H^{11}}$$

Cet hydrocarbure est liquide et bout à 190°. Sa densité à 12° est 0,859. Le brome le convertit en un dérivé tribromé $C^{11}H^{13}Br^3$ qui cristallise en belles aiguilles soyeuses fusibles à 140°, facilement solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid. L'acide azotique le convertit en un dérivé mononitré et en un dérivé dinitré, tous deux liquides.

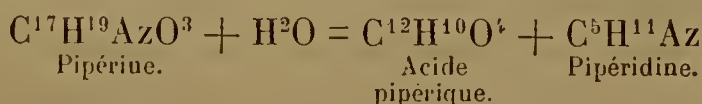
Parmi les composés que l'on peut rattacher aux amylbenzines, se trouvent l'acide pipérique et l'acide hydropipérique.



$$C^6H^3\begin{cases}C^4H^4-CO^2H \\ -O \\ -O\end{cases}\!\!>CH^2 \qquad C^6H^3\begin{cases}C^4H^6-CO^2H \\ -O \\ -O\end{cases}\!\!>CH^2$$

Acide pipérique. Acide hydropipérique.

L'acide *pipérique* a été découvert par de Babo et Keller dans les produits de dédoublement de la pipérine, alcaloïde contenu dans le poivre.



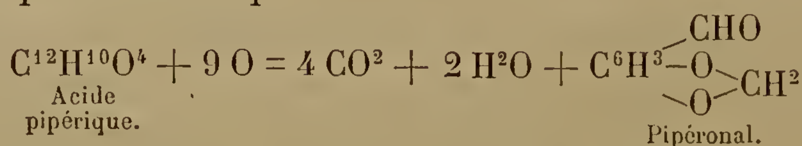
$$\underset{\text{Pipérine.}}{C^{17}H^{19}AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Acide pipérique.}}{C^{12}H^{10}O^4} + \underset{\text{Pipéridine.}}{C^5H^{11}Az}$$

Voici comment il convient d'opérer : On fait bouillir pendant quelques heures 1 partie de pipérine avec 3 parties de potasse et 16 à 20 parties d'alcool absolu, dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que la solution ne précipite plus par addition d'eau. Par refroidissement, le pipérate de potassium se dépose; on le purifie par cristallisations dans l'eau bouillante en présence de noir animal, on le redissout dans l'eau et on le décompose par l'acide chlorhydrique étendu, puis on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. L'acide pipérique cristallise en fines aiguilles fusibles à 212° en se sublimant par-

tiellement, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool absolu, et surtout dans l'éther.

C'est un acide non saturé; il fixe directement une molécule d'hydrogène et se convertit en acide hydropipérique. Le brome le convertit en un tétrabromure $C^{12}H^{10}Br^4O^4$ cristallisé en aiguilles solubles dans l'éther et l'alcool, fusibles à 160° en se décomposant partiellement. Cet acide perd avec la plus grande facilité une molécule d'acidebromhydrique et donne le dibromure d'acide pipérique monobromé $C^{12}H^9Br^3O^4$, fusible à 127°.

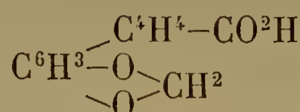
Les agents d'oxydation tels que le brome et l'eau, le permanganate de potassium, le transforment en pipéronal ou aldéhyde méthylène protocatéchique :



$$C^{12}H^{10}O^4 + 9\,O = 4\,CO^2 + 2\,H^2O + C^6H^3{\begin{smallmatrix} -CHO \\ -O \\ -O \end{smallmatrix}}\!>CH^2$$

Acide pipérique. Pipéronal.

La potasse fondante le décompose en acide protocatéchique, acide oxalique, acide acétique et acide carbonique (Strecker). Ces différents dédoublements nous conduisent à admettre pour l'acide pipérique la formule :



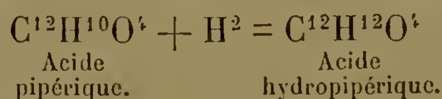
$$C^6H^3{\begin{smallmatrix} -C^4H^4-CO^2H \\ -O \\ -O \end{smallmatrix}}\!>CH^2$$

la nature du groupe C^4H^4 restant seule indéterminée.

L'acide pipérique est monobasique; ses sels cristallisent généralement bien.

Le *sel d'ammonium* $C^{12}H^9O^4(AzH^4)$ cristallise en lamelles brillantes, se décomposant entre 180 et 200°. Le *sel de baryum* $(C^{12}H^9O^4)^2Ba$ forme des aiguilles microscopiques presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse est décomposée par le gaz carbonique.

Lorsque l'on verse une solution de pipérate de potassium sur de l'amalgame de sodium, l'acide pipérique se convertit en acide hydropipérique :



$$C^{12}H^{10}O^4 + H^2 = C^{12}H^{12}O^4$$

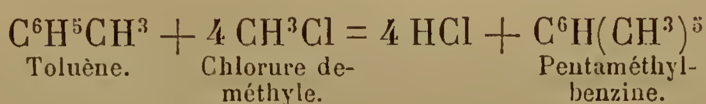
Acide pipérique. Acide hydropipérique.

On sature la solution alcaline par l'acide chlorhydrique, puis on l'épuise par l'éther, qui abandonne l'acide hydropipérique par évaporation. Enfin, on le purifie par cristallisations dans l'eau bouillante.

L'acide hydropipérique fond à 63° et se solidifie à 56°. Il est très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Comme l'acide pipérique, il se colore en rouge sang lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique concentré, mais surtout en présence d'un peu d'acide azotique.

PENTAMÉTHYLBENZINE.

1031. — La pentaméthylbenzine a été obtenue par Friedel et Crafts en faisant réagir le chlorure de méthyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium.



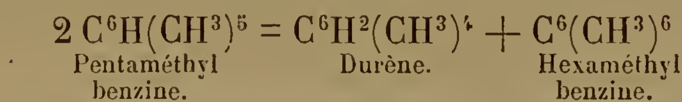
$$C^6H^5CH^3 + 4\,CH^3Cl = 4\,HCl + C^6H(CH^3)^5$$

Toluène. Chlorure de méthyle. Pentaméthylbenzine.

D'après sa formule, la pentaméthylbenzine ne peut présenter d'isomère ; aussi la sépare-t-on facilement du produit de la réaction d'abord par fractionnement, puis par cristallisation dans l'alcool bouillant.

La pentaméthylbenzine cristallise en tables fusibles à 53°, bouillant à 230°. Elle se dissout dans l'alcool bouillant et dans la benzine.

Quand on la chauffe avec du chlorure d'aluminium, elle se décompose en durène et tétraméthylbenzine.



$$2\,C^6H(CH^3)^5 = C^6H^2(CH^3)^4 + C^6(CH^3)^6$$

Pentaméthyl benzine. Durène. Hexaméthyl benzine.

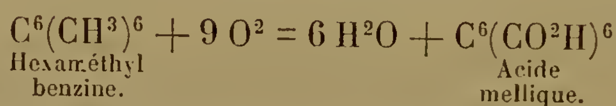
Le brome réagit à froid en présence d'iode sur la pentaméthylbenzine en donnant un dérivé monobromé $CBr(CH^3)^5$ qui cristallise en tables fusibles à 160°,5 bouillant à 288°. L'acide sulfurique le dissout, mais le convertit en un dérivé sulfoné de l'isodurène.

L'oxydation par le permanganate de potassium convertit la pentaméthylbenzine en *acide tétraméthylbenzoïque* $C^6H(CO^2H)(CH^3)^4$. Cet acide peut exister sous trois formes isomériques dérivant toutes par oxydation de la pentaméthylbenzine. Le produit principal de cette oxydation est l'acide *benzine pentacarbonique* $C^6H(CO^2H)^5,6H^6O$. Cet acide est amorphe, facilement soluble dans l'eau. Il perd son eau de cristallisation dans le vide et se décompose sans fondre lorsque l'on le chauffe. Son sel de calcium $(C^{11}HO^{10})^2Ca^5$ cristallise en petites aiguilles.

HEXAMÉTHYLBENZINE.

1032. — L'hexaméthylbenzine est le terme ultime de la réaction qui nous a fourni tant d'hydrocarbures, à savoir l'action du chlorure de méthyle sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium. Ce composé prend encore naissance dans un grand nombre de réactions : il se forme dans les décompositions de la pentaméthyl et des tétraméthylbenzines en présence de chlorure d'aluminium ou d'acide sulfurique concentré ; il prend naissance dans la décomposition de l'acétone ou de l'esprit de bois par le chlorure de zinc à 300°.

L'hexaméthylbenzine cristallise en tables orthorhombiques fusibles à 164°, bouillant à 264°. Elle se dissout facilement dans l'éther, moins bien dans l'alcool et la benzine, et est presque entièrement insoluble dans l'acide sulfurique concentré, ce qui permet de la séparer de la pentaméthylbenzine qui y est soluble. Par oxydation, elle se convertit en acide mellique.



$$\underset{\text{Hexaméthyl benzine.}}{C^6(CH^3)^6} + 9\,O^2 = 6\,H^2O + \underset{\text{Acide mellique.}}{C^6(CO^2H)^6}$$

Lorsque l'on la chauffe avec du chlorure d'aluminium, elle est décomposée, avec formation de pentaméthyl, tétraméthyl et triméthylbenzines. Dans un courant de gaz chlorhydrique, la décomposition peut même être poussée plus loin ; il se forme du xylène, du toluène et même de la benzine. Lorsque l'on chauffe à 100° l'hexaméthylbenzine avec du brome et de l'eau, il se forme un dérivé hexabromé $C^6(CH^2Br)^6$, qui cristallise en tables fusibles à 255°, presque insolubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, solubles dans le bromure d'éthylène.

Le perchlorure de phosphore la convertit en tubes scellés en un chlorure $C^{12}H^6Cl^{12}$ infusible et très stable. Ce composé résiste à l'action de presque tous les réactifs (Colson).

ACIDE MELLIQUE $C^6(CO^2H)^6$

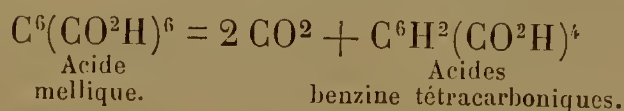
1033. — L'acide mellique est l'acide hexacarboné de la benzine. Il se rencontre dans la nature à l'état de sel d'aluminium (*mellite*) que l'on trouve dans certains lignites. Il a été découvert en 1799 par Klaproth, et étudié surtout par Baeyer qui a fixé sa formule et sa constitution.

L'acide mellique a pu être obtenu par oxydation de l'hexaméthyl et de l'hexaéthylbenzine. Toutefois on obtient plutôt dans ces oxydations ses produits de dédoublement, les acides préhnitique et hémimellique.

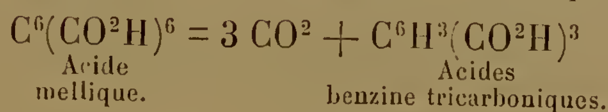
Pour préparer l'acide mellique, on pulvérise la mellite, on la fait bouillir quelque temps avec une solution de carbonate d'ammonium, puis on ajoute un peu d'ammoniaque, on filtre pour séparer l'alumine, et on concentre le mellate neutre d'ammonium ; après l'avoir purifié par cristallisations, on précipite sa solution par l'acétate de plomb, et on décompose le sel plombique par l'hydrogène sulfuré. Toutefois, comme le précipité plombique retient toujours un peu d'ammoniaque, il est bon de répéter plusieurs fois la précipitation par l'acétate de plomb, puis la décomposition du sel de plomb.

L'acide mellique se dépose de sa solution alcoolique en fines aiguilles soyeuses et rayonnées, inaltérables à 100°, se décomposant en fondant à une température plus élevée en donnant un sublimé d'acide pyromellique; il brûle à l'air en laissant un charbon volumineux. Il se dissout dans l'eau et l'alcool, ainsi que dans les acides sulfurique et nitrique fumant, le brome, qui le déposent inattaqué par refroidissement.

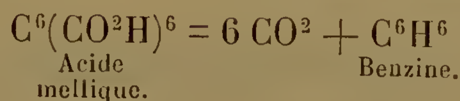
Le perchlorure de phosphore le convertit en un hexachlorure $C^6(COCl)^6$, qui est une masse cristalline, volatile à température élevée, très soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, qui l'hydrate lentement à la température de l'ébullition et le convertit en acide mellique. Sous l'influence de la chaleur, et mieux de l'acide sulfurique bouillant, il perd des quantités croissantes d'acide carbonique, en donnant les divers acides benzine carboniques :



$$\underset{\text{Acide mellique.}}{C^6(CO^2H)^6} = 2\,CO^2 + \underset{\text{Acides benzine tétracarboniques.}}{C^6H^2(CO^2H)^4}$$



$$\underset{\text{Acide mellique.}}{C^6(CO^2H)^6} = 3\,CO^2 + \underset{\text{Acides benzine tricarboniques.}}{C^6H^3(CO^2H)^3}$$



$$\underset{\text{Acide mellique.}}{C^6(CO^2H)^6} = 6\,CO^2 + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

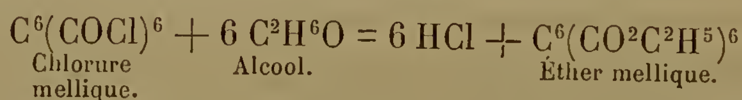
L'acide mellique est hexabasique. Il peut donc former des sels très nombreux. Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau; les autres sont peu solubles; ceux de zinc et de manganèse sont plus solubles à froid qu'à chaud. Le *mellate neutre d'ammonium*

$C^6(CO^2AzH^4)^6,9H^2O$ forme de grands cristaux orthorhombiques, à réaction légèrement acide. Lorsqu'on le chauffe à 150°, il se décompose en donnant les amides melliques. Le *mellate acide d'ammonium* $C^6(CO^2H)^4,(CO^2AzH^4)^2,4H^2O$ forme aussi des cristaux orthorhombiques.

Lorsque l'on précipite à l'ébullition une solution d'acide mellique par l'acétate de cuivre, on obtient un précipité floconneux qui devient cristallin ; c'est le mellate neutre $C^{12}O^{12}Cu^3, 12\,H^2O$. Il se dissout dans l'ammoniaque, et s'en dépose en rhomboèdres bleus qui verdissent au contact de l'air en dégageant de l'ammoniaque.

Lorsque l'on sature à froid une solution d'acide mellique par du carbonate de zinc, puis que l'on fait évaporer dans le vide, il se dépose des tables quadratiques de mellate de zinc $C^{12}O^{12}Zn^3, 15\,H^2O$, assez solubles dans l'eau. La solution de ce sel, saturée à froid, précipite la majeure partie du sel vers la température de 60°. Cette précipitation est empêchée par la présence d'un acide. Cette réaction est caractéristique pour l'acide mellique.

Parmi les nombreux éthers melliques possibles, on ne connaît que les éthers neutres et les éthers dialcooliques. Le *mellate neutre d'éthyle* $C^6(CO^2C^2H^5)^6$ a été préparé par l'action de l'iodure d'éthyle sur le mellate d'argent. On l'obtient plus aisément en décomposant par l'alcool le chlorure mellique :



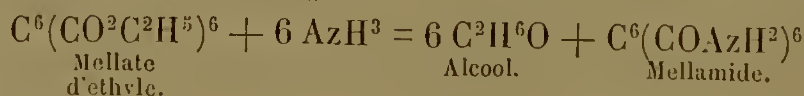
$$\underset{\text{Chlorure mellique.}}{C^6(COCl)^6} + \underset{\text{Alcool.}}{6\,C^2H^6O} = 6\,HCl + \underset{\text{Éther mellique.}}{C^6(CO^2C^2H^5)^6}$$

Il cristallise en mamelons fusibles à 73°. L'éther méthylique forme de belles lamelles fusibles à 187°.

L'*acide éthylmellique* $C^6(CO^2C^2H^5)^2(CO^2H)^4$ s'obtient en chauffant pendant quelque temps une solution alcoolique d'acide mellique avec un peu d'acide sulfurique. Son sel de baryum est amorphe, très soluble dans l'eau.

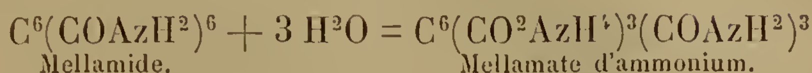
AMIDES MELLIQUES.

1034. — Lorsque l'on dissout dans l'ammoniaque le mellate d'éthyle ou le chlorure mellique, ils se convertissent en *mellamide* :



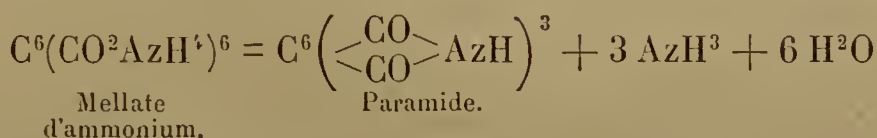
$$\underset{\text{Mellate d'éthyle.}}{C^6(CO^2C^2H^5)^6} + 6\,AzH^3 = \underset{\text{Alcool.}}{6\,C^2H^6O} + \underset{\text{Mellamide.}}{C^6(COAzH^2)^6}$$

En même temps, il se produit un acide amidé qui en diffère par 3 molécules d'eau, l'*acide mellamique*.

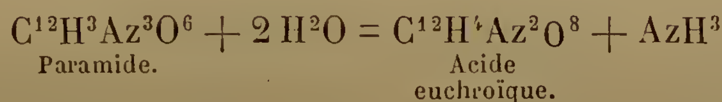

$$C^6(COAzH^2)^6 + 3\,H^2O = C^6(CO^2AzH^4)^3(COAzH^2)^3$$
Mellamide. — Mellamate d'ammonium.

La mellamide et l'acide mellamique sont tous deux amorphes, à peu près insolubles dans l'eau, solubles dans les lessives alcalines.

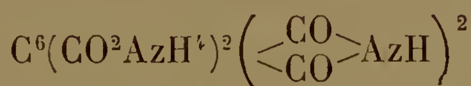
La distillation sèche du mellate d'ammonium fournit, non pas la mellamide, mais la *mellimide*, ou *paramide*.


$$C^6(CO^2AzH^4)^6 = C^6\left(<^{CO}_{CO}>AzH\right)^3 + 3\,AzH^3 + 6\,H^2O$$
Mellate d'ammonium. — Paramide.

C'est une poudre amorphe blanche, jaunissant au contact de l'air, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'acide sulfurique et précipitable de cette solution par l'eau. Au-dessus de 200° elle charbonne sans fondre. L'ébullition avec les alcalis la convertit en mellate. En même temps, il se forme un produit d'hydratation moins avancé, l'*acide euchroïque*, qui reste dans les eaux mères.


$$C^{12}H^3Az^3O^6 + 2\,H^2O = C^{12}H^4Az^2O^8 + AzH^3$$
Paramide. — Acide euchroïque.

Cet acide cristallise en petits prismes rhomboïdaux peu solubles à froid, ayant une réaction très acide. Sa solution donne au contact d'une lame de zinc ou par addition d'un réducteur tel que le chlorure ferreux, une belle matière bleue, qui se dissout en pourpre dans les alcalis. Cette dissolution devient incolore au contact de l'air en se transformant de nouveau en acide euchroïque. L'*euchroate d'ammonium* :

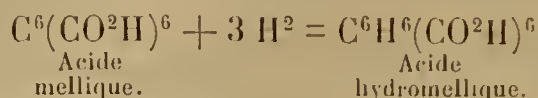

$$C^6(CO^2AzH^4)^2\left(<^{CO}_{CO}>AzH\right)^2$$

forme des croûtes incolores, assez solubles dans l'eau. Sa solution précipite le nitrate d'argent en jaune soufre.

ACIDE HYDROMELLIQUE.

1035. — Lorsque l'on verse peu à peu de l'amalgame de sodium

dans une solution aqueuse de mellate d'ammonium, celui-ci fixe de l'hydrogène et se convertit en hydromellate.



$$C^6(CO^2H)^6 + 3\,H^2 = C^6H^6(CO^2H)^6$$

Acide mellique. Acide hydromellique.

La réaction, qui commence à froid, doit être terminée au bain-marie, jusqu'à ce que l'hydrogène ne soit plus absorbé. On neutralise par l'acide acétique, on précipite par l'acétate de plomb, on lave le précipité et on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

Cet acide forme des croûtes cristallines hygroscopiques, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Quand on le chauffe, il se décompose avant de fondre.

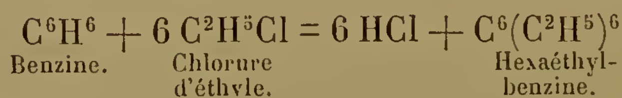
L'acide hydromellique est hexabasique; ses sels alcalins sont très solubles et incristallisables ; leur solution précipite les sels de baryum, de zinc, de cuivre et de plomb.

Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il le réduit et perd en même temps de l'acide carbonique; il se forme les acides prehnitique, mellophanique et trimésique.

Le brome est le seul oxydant qui agisse sur lui, il lui enlève l'hydrogène et le transforme en acide mellique.

HEXAÉTHYLBENZINE.

1036. — L'hexaéthylbenzine a été préparée par l'action du chlorure d'éthyle à refus sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium.



$$C^6H^6 + 6\,C^2H^5Cl = 6\,HCl + C^6(C^2H^5)^6$$

Benzine. Chlorure d'éthyle. Hexaéthylbenzine.

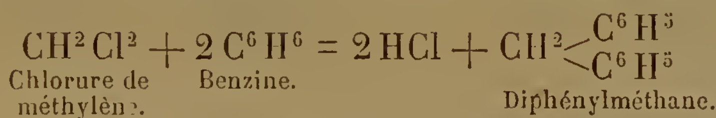
Cet hydrocarbure cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 126°, bouillant à 292°. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, très soluble dans l'éther. Il se dissout également à chaud dans l'acide sulfurique fumant, et s'en dépose inaltéré par refroidissement ou par addition d'eau.

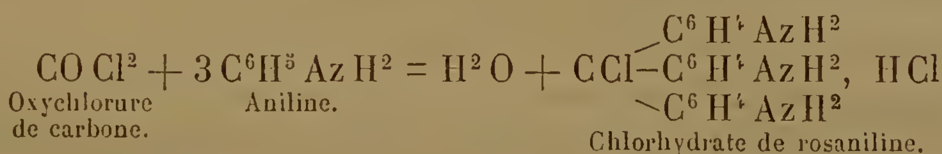
Il est décomposé quand on le chauffe avec le chlorure d'aluminium, et cette circonstance rend sa préparation assez difficile. Le brome, l'acide azotique l'attaquent à chaud en donnant les dérivés disubstitués de la tétréthylbenzine.

CHAPITRE VIII

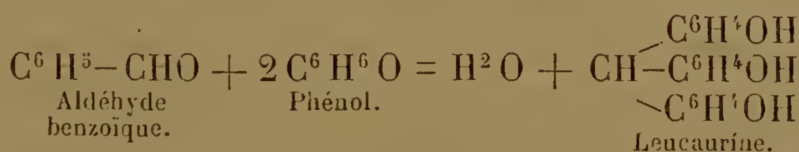
Les composés que nous allons étudier actuellement renferment tous plusieurs groupes *phényle* substitués aux atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure de la série grasse. Cette classe de corps a pris depuis quelques années une très grande importance, surtout depuis que E. Fischer et Bæyer ont montré que les matières colorantes telles que la rosaniline et les phtaléines devaient être rapportées à ce groupe. Tous ces corps ont en effet un ensemble de caractères bien tranchés, ce qui permet d'en faire une des familles les plus naturelles de la chimie.

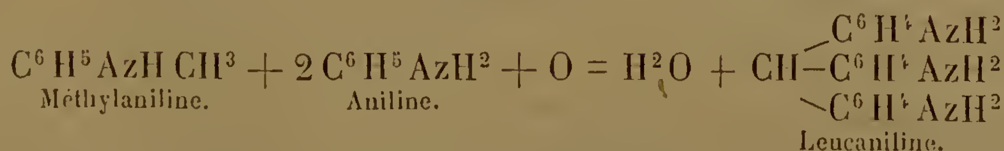
Ces composés se forment par condensation d'un hydrocarbure aromatique avec un composé di ou trisubstitué de la série grasse :





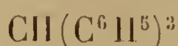
La chaîne latérale d'un hydrocarbure aromatique, ou même le groupement alcoolique introduit dans le groupe AzH^2, peuvent remplacer dans cette réaction le composé de la série grasse.





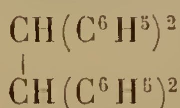
Il est toutefois à remarquer que l'on ne peut substituer par des

groupes aromatiques tous les atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure primitif. Ainsi le dérivé du méthane le plus substitué que l'on connaisse est le triphénylméthane :



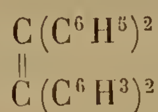
$$CH(C^6H^5)^3$$

le dérivé de l'éthane correspondant est le tétraphényléthane :



$$\begin{array}{l} CH(C^6H^5)^2 \\ | \\ CH(C^6H^5)^2 \end{array}$$

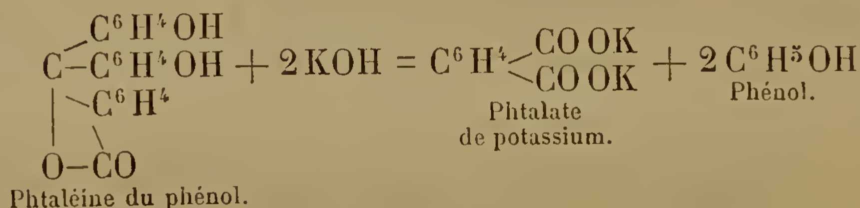
Le dernier atome d'hydrogène de chaque groupe CH pouvant être remplacé par du chlore, du brome, de l'hydrogène, pouvant même disparaître, comme cela a lieu dans le tétraphényléthylène :



$$\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \\ \| \\ C(C^6H^3)^2 \end{array}$$

mais non être substitué par un groupe phényle.

Ces dérivés de substitution, par l'action de l'hydrogène naissant, reproduisent l'hydrocarbure qui leur correspond ; toutefois ils peuvent se dédoubler en leurs composants primitifs. Ainsi les phtaléines, fondues avec la potasse, régénèrent l'acide phtalique et le phénol dont elles dérivent :



$$C\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4 \\ \quad \backslash \\ O-CO \end{cases} + 2KOH = C^6H^4\begin{cases} CO\,OK \\ CO\,OK \end{cases} + 2\,C^6H^5OH$$

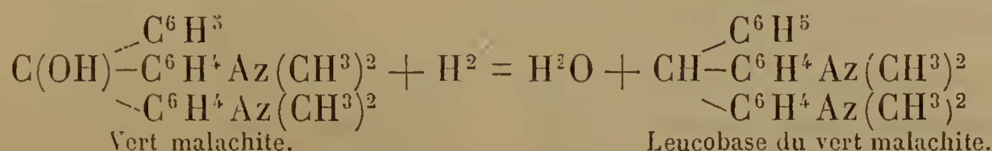
Phtaléine du phénol. — Phtalate de potassium. — Phénol.

Les atomes d'hydrogène de chacun des groupes aromatiques peuvent être remplacés suivant les règles ordinaires de la substitution pour les composés de la benzine ; il faut cependant remarquer que cette substitution porte généralement sur tous les groupes phényle à la fois, et qu'elle s'effectue presque toujours en position para. On ne peut donc obtenir les dérivés monosubstitués de cette série que par voie détournée ou par synthèse directe.

Les atomes d'hydrogène qui subsistent dans le groupement gras sont très facilement remplaçables directement par du chlore, par des oxhydriles, et les composés ainsi obtenus se réduisent avec une très grande facilité en reproduisant les corps primitifs.

Un grand nombre de composés de cette série sont de belles matières colorantes, principalement parmi les dérivés du triphénylméthane. Pour qu'un composé de cet ordre soit une matière

colorante, il faut que le composé ait au moins deux noyaux aromatiques substitués par des oxhydriles ou des amidogènes, et de plus que l'atome d'hydrogène du groupe CH soit remplacé par un oxhydrile, ou du chlore, du brome, etc. Inversement, lorsque l'on traite des matières colorantes appartenant à ce groupe par les réducteurs, elles fournissent un composé incolore (*leucodérivé*) qui en diffère par remplacement de l'oxhydrile ou du chlore par de l'hydrogène :



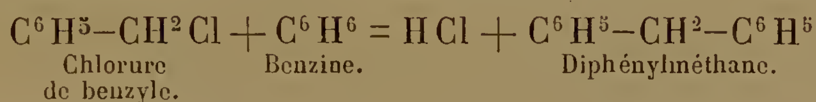
$$C(OH)\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{cases} + H^2 = H^2O + CH\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Vert malachite. — Leucobase du vert malachite.

Nous décrirons ces leucodérivés à côté des matières colorantes dont ils dérivent, à cause des rapprochements continuels entre ces deux ordres de composés.

DIPHÉNYLMÉTHANE.

1037. — Le diphénylméthane a été découvert par Zincke dans l'action de la poudre de zinc sur un mélange de chlorure de benzyle et de benzine :



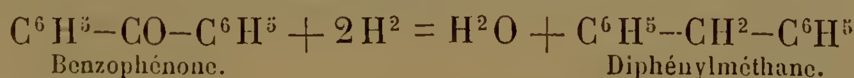
$$C^6H^5{-}CH^2Cl + C^6H^6 = HCl + C^6H^5{-}CH^2{-}C^6H^5$$

Chlorure de benzyle. — Benzine. — Diphénylméthane.

La poudre de zinc agit donc ici seulement pour déterminer la réaction, qui s'effectue du reste plus facilement en présence de chlorure d'aluminium.

Ce même composé se produit dans l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et de chlorure de méthylène, ou de benzine et de chloroforme (Friedel et Crafts). Dans ce dernier cas, il provient de la destruction du triphénylméthane formé d'abord.

Enfin on l'obtient par réduction de la benzophénone au moyen de l'acide iodhydrique (Graebe) :



$$C^6H^5{-}CO{-}C^6H^5 + 2H^2 = H^2O + C^6H^5{-}CH^2{-}C^6H^5$$

Benzophénone. — Diphénylméthane.

Le diphénylméthane cristallise en tables clinorhombiques fusibles à 26°, bouillant à 261°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. L'acide chromique le convertit en benzophénone

et acide benzoïque. Lorsqu'on le fait passer dans un tube chauffé au rouge, il se convertit en fluorène.

Les dérivés monosubstitués du diphénylméthane sont peu connus. On a obtenu le *m. nitrodiphénylméthane* $C^6H^5-CH^2-C^6H^4(AzO^2)$ en dissolvant 1 partie d'alcool m. nitrobenzylique dans 10 parties de benzine et ajoutant 20 parties d'acide sulfurique concentré, puis précipitant par l'eau. C'est une huile brunâtre, non distillable sans décomposition, même avec la vapeur d'eau. La réduction de ce composé par l'étain et l'acide chlorhyrdique fournit le *m. amidodiphénylméthane* $C^6H^5-CH^2-C^6H^4(AzH^2)$ qui forme de beaux cristaux fusibles à 45°, solubles dans l'alcool et l'éther de pétrole. Son dérivé acétylé fond à 91°.

Le diphénylméthane se dissout bien à froid dans l'acide azotique fumant. Le produit de la réaction, précipité par l'eau, est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool et la benzine. On en retire deux dérivés dinitrés et un dérivé tétranitré. Le *dinitrodiphénylméthane* $CH^2(C^6H^4AzO^2{}_{(4)})^2$ cristallise en aiguilles irisées et fragiles, insolubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther, solubles dans la benzine bouillante et l'acide acétique. Il fond à 183° et n'est pas sublimable.

L'*isodinitrodiphénylméthane* se forme de préférence à une température plus élevée. Il cristallise en petites aiguilles jaunes fusibles à 172°. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. On connaît en outre un *dinitrodiphénylméthane* $CH^2\begin{matrix}<C^6H^4(AzO^2)_{(3)}\\<C^6H^4(AzO^2)\end{matrix}$ obtenu en traitant par l'acide nitrique, le mononitrodiphénylméthane. Il fond à 94°.

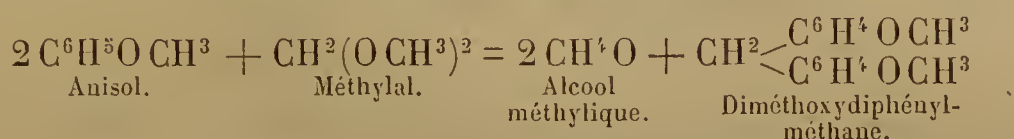
La réduction de ce dérivé dinitré par l'étain et l'acide chlorhydrique le convertit en *diamidodiphénylméthane* $CH^2[C^6H^4(AzH^2)]^2$, qui cristallise en lamelles fusibles à 85°, donnant un chlorhydrate soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *tétranitrodiphénylméthane* $CH^2[C^6H^3(AzO^2)^2]^2$ est le produit principal de l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur le diphénylméthane. Il cristallise en prismes jaunes, fusibles à 172°, insolubles dans l'éther, peu solubles dans la benzine, solubles dans l'acide acétique.

Lorsque l'on chauffe au bain-marie une dissolution de diphénylméthane dans l'acide sulfurique fumant, il se forme un acide disulfoné que l'on purifie en le convertissant en sel de baryum. Il

cristallise en lamelles déliquescentes fusibles à 59°, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *sel de baryum* est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; le *sel de potassium* $CH^2(C^6H^4SO^3K)^2,H^2O$ forme de petits prismes incolores, solubles dans l'alcool faible. La fusion de ce sel avec la potasse n'a pas fourni le diphénol correspondant ; toutefois on connaît un *dioxydiphénylméthane* $CH^2(C^6H^4OH)^2$ ou plutôt son éther diméthylique, qui prend naissance lorsque l'on traite l'anisol par le méthylal en présence d'acide sulfurique concentré :

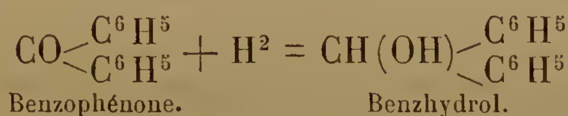


$$\underset{\text{Anisol.}}{2\,C^6H^5OCH^3} + \underset{\text{Méthylal.}}{CH^2(OCH^3)^2} = \underset{\text{Alcool méthylique.}}{2\,CH^4O} + \underset{\text{Diméthoxydiphénylméthane.}}{CH^2{<}^{C^6H^4OCH^3}_{C^6H^4OCH^3}}$$

Il cristallise en petites paillettes orthorhombiques fusibles à 52°, bouillant vers 360°, insolubles dans la potasse.

BENZHYDROL.

1038. — Le benzhydrol ou diphénylcarbinol est le composé oxhydrilé correspondant au diphénylméthane. Il prend naissance dans l'hydrogénation de la benzophénone (Linnemann).

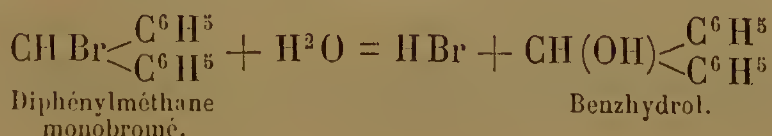


$$\underset{\text{Benzophénone.}}{CO{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}} + H^2 = \underset{\text{Benzhydrol.}}{CH(OH){<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}}$$

On dissout la benzophénone dans l'alcool étendu, et on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium, en neutralisant de temps en temps par l'acide sulfurique étendu. On sépare le sulfate de sodium qui se dépose, puis on étend d'eau la liqueur et on l'épuise par l'éther qui dissout le benzhydrol et la benzophénone inattaquée. On les sépare par cristallisation dans la benzine bouillante.

Le benzhydrol se forme également lorsque l'on chauffe la benzophénone avec une solution de potasse dans l'alcool amylique. Dans ce cas l'alcool est oxydé, et il se forme de l'acide valérique.

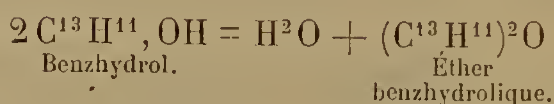
On peut également convertir le diphénylméthane en benzhydrol, en le transformant d'abord en dérivé monobromé, puis décomposant celui-ci par ébullition avec un grand excès d'eau (Friedel et Balsohn) :



$$\underset{\text{Diphénylméthane monobromé.}}{CHBr{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}} + H^2O = HBr + \underset{\text{Benzhydrol.}}{CH(OH){<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}}$$

Le benzhydrol cristallise en aiguilles blanches soyeuses, fusibles à 67°,5, bouillant à 296° en se dédoublant partiellement en eau et en éther benzhydrolique $(C^{13}H^{11})^2O$. Il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'éther, l'alcool et la benzine.

Ce composé perd une molécule d'eau avec la plus grande facilité; aussi obtient-on dans la plupart des réactions auxquelles il donne naissance, une proportion notable d'éther benzhydrolique :



$$2C^{13}H^{11},OH = H^2O + (C^{13}H^{11})^2O$$

Benzhydrol. Éther benzhydrolique.

Cet éther cristallise en aiguilles fusibles à 118°, se sublimant à 300°, et bouillant à 315° ($H = 0^m745$). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, l'acide sulfurique. L'eau le précipite inaltéré de cette dernière solution.

Lorsque l'on ajoute de l'acide sulfurique à une solution alcoolique de benzhydrol, les deux corps s'éthérifient en même temps, et on obtient l'*ether éthylbenzhydrolique :*



$$C^{13}H^{11}-O-C^2H^5$$

qui se forme plus facilement quand on traite le diphénylméthane monobromé par la potasse alcoolique. Cet éther est un liquide huileux, bouillant à 188°, ne se solidifiant pas à — 10°.

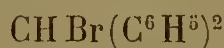
En remplaçant, dans la réaction précédente, l'alcool ordinaire par l'alcool amylique, on obtient l'*éther amylbenzhydrolique :*



$$C^{13}H^{11}-OC^5H^{11}$$

liquide huileux, bouillant vers 310°.

Le chlorure ou le bromure de phosphore ne donnent pas avec le benzhydrol d'éthers chlorhydrique ou bromhydrique, la majeure partie de ce composé passant à l'état d'éther benzhydrolique. On obtient au contraire ces composés en traitant le diphénylméthane par le chlore ou le brome à la température de 150°. Le *bromure benzhydrolique :*



$$CHBr(C^6H^5)^2$$

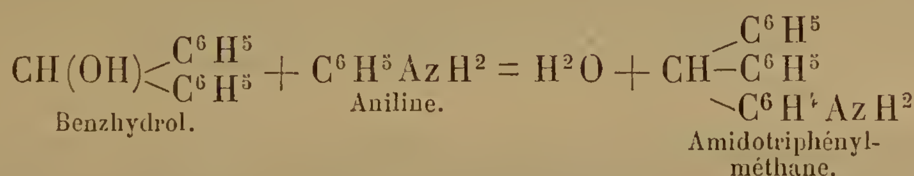
purifié par cristallisations, fond à 45° et se décompose partiellement à la distillation; il est extrêmement soluble dans la benzine. Il fait la double décomposition avec l'acétate de potassium, en donnant l'acétate benzhydrolique; avec la potasse alcoolique, en donnant l'éther mixte éthylbenzhydrolique.

L'*acétate benzhydrolique* $C^{13}H^{11},C^2H^3O^2$ s'obtient en faisant bouillir plusieurs heures le benzhydrol avec l'acide acétique cristallisable. Il est liquide et bout à 300°. Le *benzoate* $C^{13}H^{11},C^7H^5O^2$, obtenu en fondant l'acide benzoïque et le benzhydrol, fond à 88° et se décompose sans se volatiliser.

L'acide chromique le convertit en benzophénone. L'acide azotique le dissout et précipite de la benzophénone dinitrée par addition d'eau.

Chauffé en tubes scellés avec du brome, il fournit le *benzhydrol dibromé* $CH(OH)(C^6H^4Br)^2$ qui cristallise en aiguilles microscopiques, fusibles à 163°, se décomposant peu au-dessus. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsque l'on traite un mélange de benzhydrol et d'hydrocarbure aromatique ou d'un de ses dérivés de substitution, par l'anhydride phosphorique, on obtient un dérivé monosubstitué du triphénylméthane (Hémilian) :



$$CH(OH)\begin{matrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{matrix} + C^6H^5AzH^2 = H^2O + CH\begin{matrix}\diagup C^6H^5\\ -C^6H^5\\ \diagdown C^6H^4AzH^2\end{matrix}$$

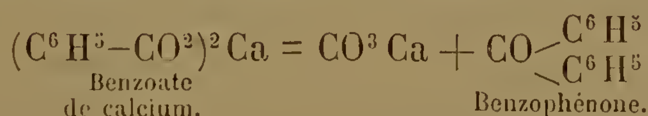
Benzhydrol. — Aniline. — Amidotriphénylméthane.

On obtient le *mercaptan benzhydrolique* $CH(SH)(C^6H^5)^2$ en ajoutant avec précaution du pentasulfure de phosphore au benzhydrol. C'est un liquide huileux, soluble dans l'alcool et l'éther. Ses solutions donnent avec le chlorure mercurique un précipité blanc de mercaptide de mercure $[(C^6H^5)^2CH.S]^2Hg$. Il se forme en même temps le sulfure $[(C^6H^5)^2CH]^2S^2$ qui cristallise en aiguilles fusibles à 151°, peu solubles dans l'éther.

BENZOPHÉNONE $CO\begin{matrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{matrix}$



1039. — La *benzophénone* ou *diphénylcarbonyle* a été découverte par Péligot et étudiée par Chancel, qui l'obtenaient en décomposant par la chaleur le benzoate de calcium :

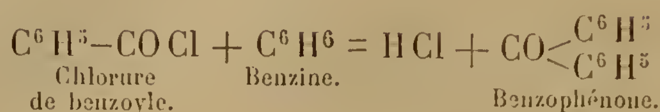


$$(C^6H^5{-}CO^2)^2Ca = CO^3Ca + CO\begin{matrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{matrix}$$

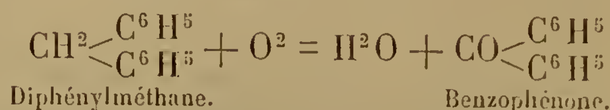
Benzoate de calcium. — Benzophénone.

On l'obtient plus aisément en faisant réagir la benzine sur l'oxy-

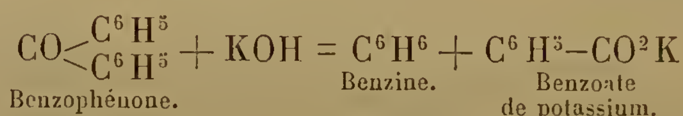
chlorure de carbone ou mieux sur le chlorure de benzoyle en présence de chlorure d'aluminium :



Enfin, elle prend naissance dans l'oxydation du diphénylméthane au moyen de l'acide chromique :

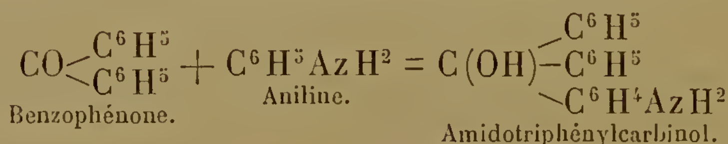


La benzophénone cristallise en gros prismes transparents insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther. Elle fond à 48° et bout vers 300°. Elle se dissout à froid dans l'acide sulfurique et l'acide azotique, et en est précipitée inaltérée par addition d'eau. La chaux potassée la dédouble en benzine et benzoate de potassium :



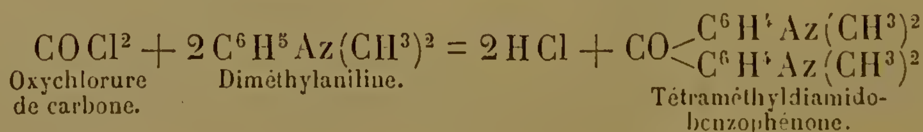
Les agents hydrogénants, tels que l'amalgame de sodium, la poudre de zinc, l'acide iodhydrique, la convertissent d'abord en benzhydrol, puis en diphénylméthane.

Lorsque l'on chauffe la benzophénone avec un dérivé substitué d'un hydrocarbure aromatique, il y a simplement addition, et on obtient un dérivé monosubstitué du triphénylcarbinol.



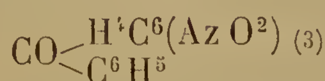
DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE LA BENZOPHÉNONE.

1040. — La benzophénone se prête difficilement aux réactions de substitution. On obtient plus aisément ses dérivés de substitution par synthèse en utilisant les mêmes réactions qui ont permis d'obtenir la benzophénone. Ainsi, l'oxychlorure de carbone réagit sur l'aniline ou sur ses dérivés alcoylés, en donnant les composés correspondants de la diamidobenzophénone :



Le brome n'attaque pas la benzophénone à la température ordinaire. A 150° il réagit, mais en donnant naissance à un produit de condensation $C^{26}H^{15}Br^{5}O^{2}$ qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 125° en se décomposant.

La *mononitrobenzophénone*



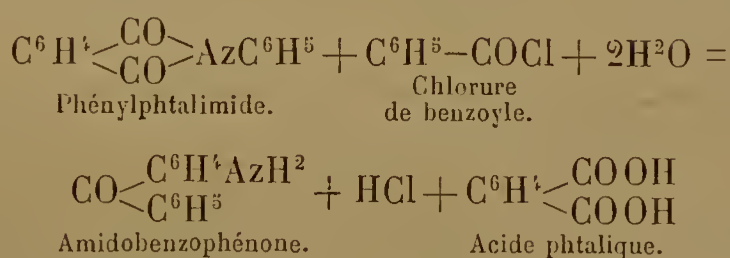
n'a pas été obtenue directement; mais on la prépare en oxydant le m. nitrodiphénylméthane par l'acide chromique. C'est une poudre cristalline, jaune clair, fusible à 92°.

L'action de l'acide azotique sur la benzophénone fournit deux dérivés dinitrés que l'on obtient également en oxydant les dinitrodiphénylméthanes. Le premier cristallise en petites aiguilles fusibles à 189°, solubles dans l'alcool et l'éther; sa réduction fournit la flavine.

L'oxydation de l'isodinitrodiphénylméthane par l'acide chromique fournit l'*isodinitrobenzophénone*, qui cristallise en prismes fusibles à 118°.

Enfin si l'on oxyde le tétranitrodiphénylméthane, on obtient la *tétranitrobenzophénone* $CO[C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}]^{2}$ en aiguilles presque insolubles dans la benzine, fusibles à 172°.

L'*amidobenzophénone* $C^{6}H^{5}-CO-C^{6}H^{4}AzH^{2}$ n'a pas été préparée par réduction du dérivé nitré correspondant, mais on l'obtient en traitant la phénylphtalimide par le chlorure de benzoyle en présence de chlorure de zinc (Dœbner et Weiss) :

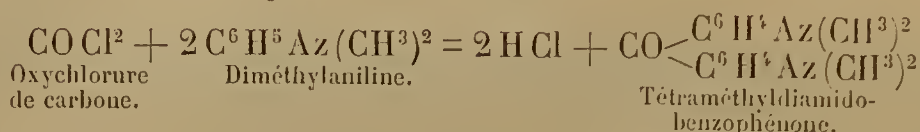


Cette base cristallise en lames brillantes, fusibles à 124°, solubles dans l'eau bouillante, l'éther, l'acide acétique. Son chlorhydrate forme des prismes volumineux; le sulfate $(C^{13}H^{11}AzO)^{2}SO^{4}H^{2}$ cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles peu solubles; son dérivé acétylé fond à 153°.

La réduction de l'isodinitrobenzophénone fusible à 189°, par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit un chlorostannite de diamidobenzophénone $(C^{13}H^{8}O(AzH^{2})^{2}.2\,HCl,2SnCl^{2}$. La base que l'on

en retire cristallise en aiguilles blanches fusibles à 172°, formant un chlorhydrate cristallisé en tables et un sulfate cristallisé en aiguilles.

Le dérivé tétraméthylé de cette base a pris depuis quelques années une grande importance; c'est la matière première des matières colorantes à l'oxychlorure de carbone. On l'obtient en dirigeant un courant de chlorure de carbonyle dans une solution benzénique de diméthylaniline :

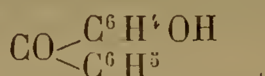


Elle forme de petits cristaux fusibles à 179°, facilement solubles dans l'alcool.

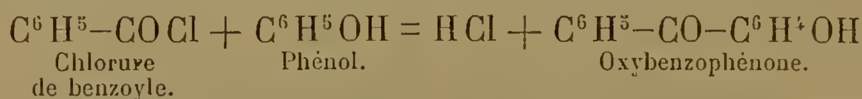
La dinitrobenzophénone fusible à 148° donne par réduction une base fusible également à 148° et désignée sous le nom de *flavine*. Ce corps forme de belles aiguilles jaune pâle, solubles dans l'alcool. Son chlorhydrate est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

OXYBENZOPHÉNONES.

1041. — On connaît une monooxybenzophénone



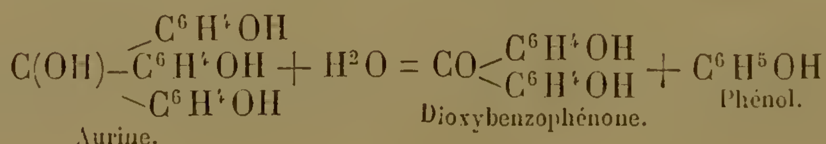
qui est le dérivé para. Elle a été obtenue en traitant l'amidobenzophénone par l'acide azoteux. On l'a également préparée en traitant le phénol par le chlorure de benzoyle :



Elle cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 134°. L'oxydation la convertit en acide p. oxybenzoïque.

Les *dioxybenzophénones* $C^{13}H^8O(OH)^2$ ont été obtenues sous deux modifications correspondant aux deux diamidobenzophénones. On connaît en outre une dioxybenzophénone où les deux oxydriles sont en situation ortho.

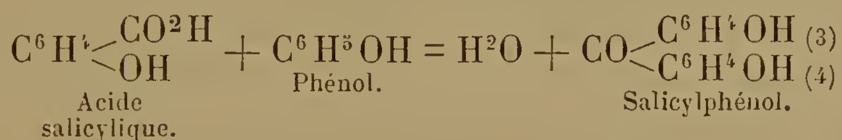
La dioxybenzophénone, obtenue en traitant la diamidobenzophénone par l'acide azoteux, se produit également dans le dédoublement de l'aurine par l'eau à 250°



ainsi que dans la fusion de la phaléine avec la potasse, et dans la décomposition du chlorhydrate de rosaniline par l'eau à température élevée. Elle est peu soluble dans l'eau froide et se dépose de sa solution dans l'eau bouillante en aiguilles déliées fusibles à 210°. Son éther dibenzoïque fond à 181°.

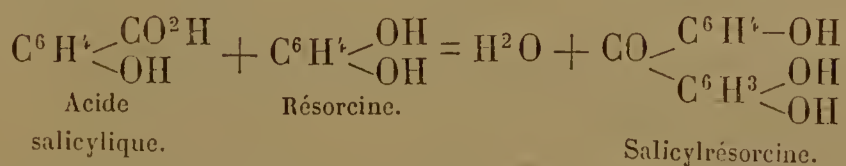
La β *dioxybenzophénone*, obtenue par l'action de l'acide azoteux sur la flavine, cristallise en étoiles fusibles à 161°. Son éther benzoïque forme des lamelles fusibles à 101°. Ces deux composés se dédoublent tous deux par la potasse fondante en acide p. oxybenzoïque et phénol. D'autre part, le composé α se produisant par hydratation de l'aurine et de la rosaniline, il est vraisemblable que dans ce composé les deux oxhydriles sont en situation para, tandis qu'ils sont en ortho ou en méta dans le composé β.

La troisième dioxybenzophénone est connue sous le nom de *salicylphénol*. On l'obtient en faisant réagir le chlorure stannique sur un mélange de phénol et d'acide salicylique (Michael) :



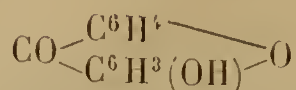
Ce composé cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 143°, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans la benzine et l'alcool, ainsi que dans les alcalis ; il est précipité de ces solutions par l'acide carbonique. Lorsque l'on fond le salicylphénol avec la soude caustique, il se produit de l'acide p. oxybenzoïque ; ce qui montre que l'un des groupes OH est en situation para. Comme l'autre doit être en situation ortho d'après son mode de formation, la formule de ce composé est entièrement élucidée.

On ne connaît qu'une seule *trioxybenzophénone*, obtenue de même par l'action de l'acide salicylique sur la résorcine :



La *salicylrésorcine* cristallise en écailles jaunes, fusibles à 133°, peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et l'éther ainsi que dans les alcalis. La fusion avec les alcalis la décompose en résorcine et acide salicylique. Les déshydratants lui

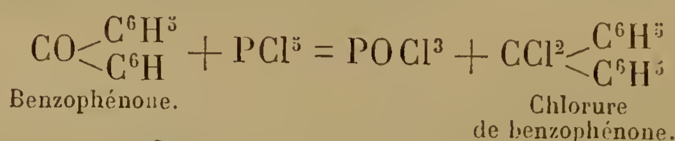
font perdre une molécule d'eau et la transforment en *éther salicyl-résorcinique*



qui cristallise en longues aiguilles jaunes fusibles à 146°

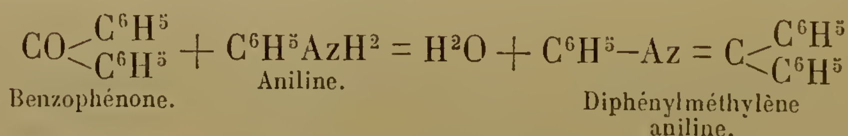
CHLORURE DE BENZOPHÉNONE.

1042. — Le perchlorure de phosphore réagit difficilement sur la benzophénone. Pour obtenir une réaction complète, il faut chauffer les deux corps à 180° pendant plusieurs heures (Behr) :



On obtiendrait vraisemblablement le même composé en traitant à chaud le diphénylméthane par le chlore.

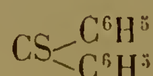
Ce chlorure est liquide; il bout à 220° sous une pression de 671 millimètres, vers 300° à la pression ordinaire en se décomposant partiellement. Il se décompose par ébullition avec l'eau en régénérant la benzophénone. L'ammoniaque aqueuse agit de même sur le chlorure, avec formation de benzophénone. Au contraire, les amines aromatiques se fixent sur la benzophénone avec élimination d'eau (Pauly) :



La *diphénylméthylène aniline* cristallise en tables quadratiques jaunes, fusibles à 109°, bouillant au-dessus de 300°, peu solubles dans l'alcool.

Le bromure de benzophénone $CBr^2(C^6H^5)^2$ est moins bien connu. Il s'obtient par l'action du brome à 150° sur le diphénylméthane. C'est une masse cristalline qui se décompose quand on la chauffe en donnant du tétraphényléthylène; chauffé avec l'eau, il régénère la benzophénone.

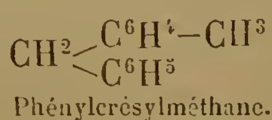
Lorsque l'on traite le chlorure de benzophénone par le sulfure de potassium en solution alcoolique, on obtient la *sulfobenzophénone*

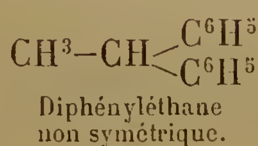


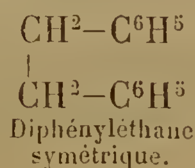
qui forme des aiguilles incolores fusibles à 146°. Le cuivre réduit lui enlève du soufre et la convertit en tétraphényléthylène.

PHÉNYLCRÉSYLMÉTHANE.

1043. — Les homologues supérieurs du diphénylméthane peuvent appartenir à deux catégories distinctes : ils peuvent contenir les groupes CH^3 fixés dans les noyaux aromatiques, ou substitués aux atomes d'hydrogène du groupe CH^2. Ils peuvent également se rattacher aux homologues supérieurs du méthane, et alors les deux groupes phényle sont séparés par plusieurs atomes de carbone :


Phénylcrésylméthane.

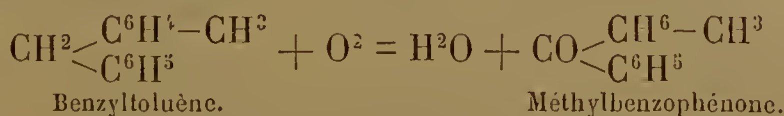

Diphényléthane non symétrique.

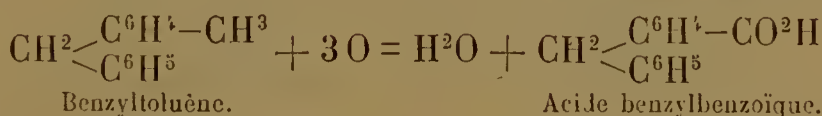

Diphényléthane symétrique.

Enfin les homologues supérieurs peuvent présenter des groupes méthyle fixés dans différentes positions. On conçoit donc que le nombre des isomères possible devient extrêmement grand dès que l'on s'élève un peu dans la série. Nous choisirons parmi ces composés ceux qui offrent quelque intérêt.

Le *phénylcrésylméthane* ou *benzyltoluène* s'obtient en chauffant le chlorure de benzyle avec du toluène en présence de poudre de zinc ou mieux de chlorure d'aluminium : on fait bouillir 100 grammes de chlorure de benzyle et 72 grammes de toluène avec 30 grammes de poudre de zinc; on fractionne ensuite les portions bouillant au-dessus de 210° (Zincke).

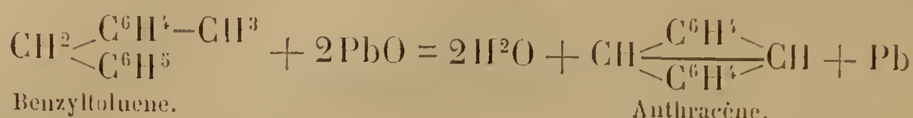
Le benzyltoluène est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 280°, ayant une densité de 1,002 à 14°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Lorsqu'on l'oxyde, on obtient un mélange de deux méthylbenzophénones et de deux acides benzylbenzoïques :


Benzyltoluène. Méthylbenzophénone.


Benzyltoluène. Acide benzylbenzoïque.

ce qui prouve que l'hydrocarbure est un mélange de deux isomères, que l'on n'a pu séparer. Lorsque l'on fait passer ses va-

peurs dans un tube chauffé au rouge sombre, ou mieux sur l'oxyde de plomb, il se convertit en anthracène :



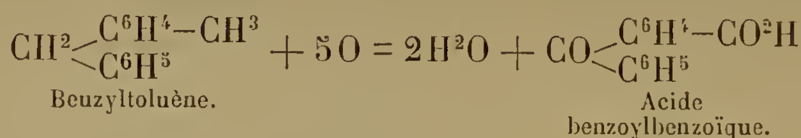
$$CH^2\langle{}^{C^6H^4-CH^3}_{C^6H^5} + 2PbO = 2H^2O + CH\langle{}^{C^6H^4}_{C^6H^4}\rangle CH + Pb$$

Benzyltoluene. Anthracène.

L'acide azotique concentré dissout le benzyltoluène. L'addition d'eau à cette solution en précipite un *dinitrobenzyltoluène* $C^{14}H^{12}(AzO^2)^2$ qui se dépose de sa solution dans la benzine en aiguilles blanches, fusibles à 137°. Par réduction, il se forme le *diamidobenzyltoluène* $C^{14}H^{12}(AzH^2)^2$ soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique dissout de même le benzyltoluène en donnant un acide disulfoné $C^{14}H^{12}(SO^3H)^2$ qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 38°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son sel de baryum $C^{14}H^{12}(SO^3)^2Ba,8H^2O$ est assez soluble dans l'eau et l'alcool.

ACIDES BENZOYLBENZOÏQUES.

1044. — On connaît deux acides benzoylbenzoïques, l'acide ortho et l'acide para, qui prennent tous deux naissance dans l'oxydation du benzyltoluène :

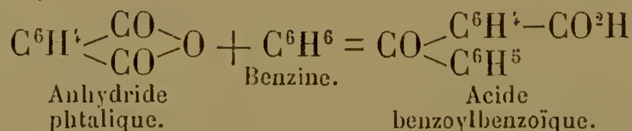


$$CH^2\langle{}^{C^6H^4-CH^3}_{C^6H^5} + 5O = 2H^2O + CO\langle{}^{C^6H^4-CO^2H}_{C^6H^5}$$

Benzyltoluène. Acide benzoylbenzoïque.

L'orthobenzoyltoluène est plus facilement oxydable par l'acide chromique que le dérivé para, de façon que si l'on emploie une quantité insuffisante d'acide chromique, c'est l'acide ortho qui se forme de préférence. Le mélange des deux acides est dissous dans l'ammoniaque et précipité par le chlorure de baryum. L'acide ortho reste dans les eaux mères, tandis que le sel de baryum de l'acide para, moins soluble, se précipite (Zincke).

Ce même acide se produit lorsque l'on fait agir la benzine sur l'anhydride phtalique en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) :



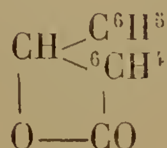
$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C^6H^6 = CO\langle{}^{C^6H^4-CO^2H}_{C^6H^5}$$

Anhydride phtalique. Benzine. Acide benzoylbenzoïque.

Cet acide cristallise en longues aiguilles fusibles à 127°. Lorsqu'il se dépose de sa solution aqueuse, il renferme $2H^2O$ et fond alors à 85°. Son *sel de cuivre* $(C^{14}H^9O^3)^2Cu,H^2O$ est une poudre

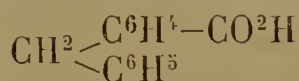
cristalline fusible sous l'eau bouillante ; son *éther* méthylique $C^{14}H^9O^3CH^3$ fond à 52°.

Lorsqu'on le réduit en solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique, il se produit d'abord l'acide *o. benzhydrylbenzoïque*, qui perd une molécule d'eau en donnant un anhydride



cristallisé en prismes fusibles à 115°.

Une réduction plus avancée au moyen, soit de l'amalgame de sodium, soit de l'acide iodhydrique, fournit l'*acide benzylbenzoïque*

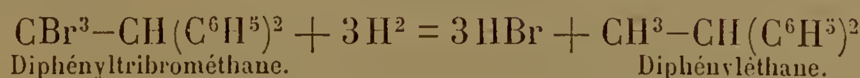


en aiguilles brillantes fusibles à 114°.

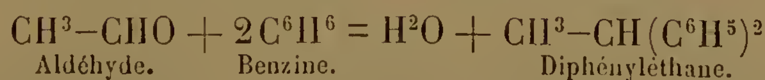
L'acide parabenzoylbenzoïque, dont nous avons indiqué plus haut la préparation, cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 194°, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Son sel de baryum $(C^{14}H^9O^3)^2Ba,2H^2O$ forme des aiguilles brillantes peu solubles dans l'eau. Son *éther méthylique* $C^{14}H^9O^3,CH^3$ fond à 107°. La réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique le transforme en acide benzhydrylbenzoïque fusible à 164°. L'action de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge le convertit en acide benzylbenzoïque fusible à 154°.

DIPHÉNYLÉTHANE.

1045. — Le diphényléthane non symétrique a été obtenu dans l'action de l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de diphényltribrométhane :



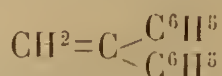
Il se produit également par l'action d'un grand excès d'acide sulfurique sur un mélange de benzine et de paraldéhyde (Bæyer).



C'est un liquide incolore, bouillant à 268-270°. Les oxydants le transforment en benzophénone.

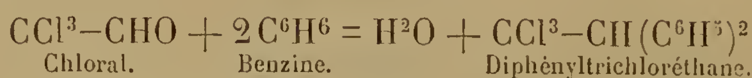
Lorsque l'on le traite à chaud par le chlore, puis que l'on sapo-

nifie le produit de la réaction par la potasse alcoolique, on obtient le *diphényléthylène* :

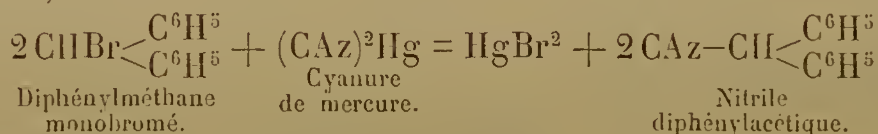


liquide huileux bouillant à 277°. Ce composé s'unit à froid avec le brome, mais le dibromure formé perd immédiatement une molécule d'acide bromhydrique en donnant le bromodiphényléthylène $CHBr=C(C^6H^5)^2$, en prismes fusibles à 50°, bouillant au-dessus de 300°.

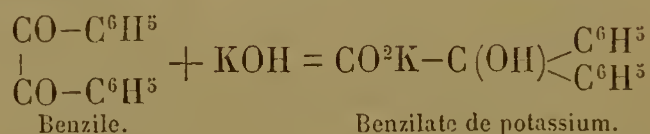
Le *diphényltrichloréthane* $CCl^3—CH(C^6H^5)^2$ s'obtient aisément en agitant avec son volume d'acide sulfurique concentré un mélange de chloral et de benzine (Bæyer).



Ce composé cristallise en lamelles incolores, fusibles à 64°. Lorsqu'on le traite par les alcalis, il perd de l'acide chlorhydrique et donne le dichlorodiphényléthylène $CCl^2=C<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$. Il n'est donc pas possible d'obtenir de cette façon l'acide diphénylacétique; mais cet acide a été préparé, soit par réduction de l'acide diphénylglycolique, soit en traitant le diphénylméthane monobromé par le cyanure de mercure, puis saponifiant le nitrile formé (Friedel et Balsohn) :



Cet acide est peu soluble dans l'eau, même bouillante, assez soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 145°. L'oxydation le convertit en benzophénone. Son *sel de baryum* $(C^{14}H^{11}O^2)^2Ba,2H^2O$ cristallise en aiguilles brillantes. L'*acide benzilique* ou *diphénylglycolique* se forme par transposition moléculaire quand on dissout le benzile dans la potasse alcoolique bouillante :

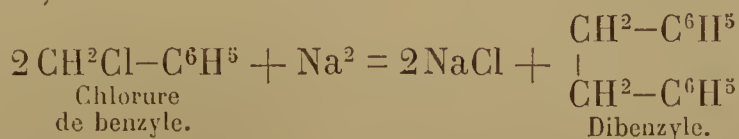


Le mécanisme de cette transposition moléculaire n'est pas connu. Cet acide fond à 160°. Il cristallise en aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; l'acide sulfurique le dissout à froid en se colorant en rouge cramoisi. Les

réducteurs le transforment en acide diphénylacétique. Son sel de potassium $C^{14}H^{11}O^{3}K$ forme des prismes anhydres, très solubles dans l'eau et l'alcool.

DIBENZYLE.

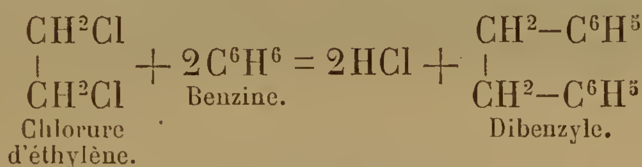
1046. — Le diphényléthane symétrique ou *dibenzyle* prend naissance dans l'action du sodium sur le chlorure de benzyle (Cannizaro et Rossi).



$$2\,CH^2Cl-C^6H^5 + Na^2 = 2\,NaCl + \begin{matrix} CH^2-C^6H^5 \\ | \\ CH^2-C^6H^5 \end{matrix}$$

Chlorure de benzyle. — Dibenzyle.

Il se forme également quand on fait réagir la benzine sur le chlorure d'éthylène en présence de chlorure d'aluminium (Silva).



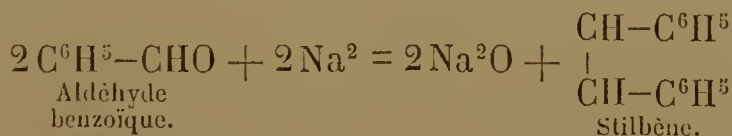
$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} + 2\,C^6H^6 = 2\,HCl + \begin{matrix} CH^2-C^6H^5 \\ | \\ CH^2-C^6H^5 \end{matrix}$$

Chlorure d'éthylène. — Benzine. — Dibenzyle.

Le dibenzyle cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 52°, bouillant à 284°. Il n'est oxydé ni par l'acide chromique, ni par l'acide nitrique étendu. Les autres oxydants lui enlèvent de l'hydrogène et le convertissent en stilbène. Le brome le transforme en dérivés de substitution ; l'acide azotique fumant le dissout à froid et le convertit en paradinitrodibenzyle fusible à 166°. Il se forme en même temps une petite quantité du dérivé ortho-para. L'acide sulfurique le convertit en un acide disulfoné qui cristallise en grandes lames renfermant 5 molécules d'eau de cristallisation. La fusion avec la potasse le transforme en dioxydibenzyle $(CH^2 - C^6H^4OH)^2$ qui forme des aiguilles fusibles à 185°.

STILBÈNE.

1047. — Le diphényléthylène symétrique ou *stilbène* a été découvert par Laurent. Il prend naissance dans de nombreuses réactions. Ainsi, il se forme par l'action du sodium sur l'aldéhyde benzoïque.

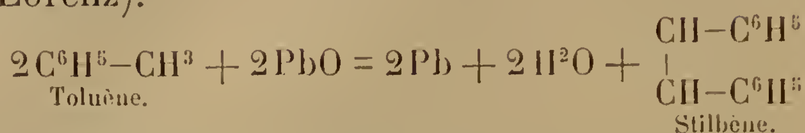


$$2\,C^6H^5-CHO + 2\,Na^2 = 2\,Na^2O + \begin{matrix} CH-C^6H^5 \\ | \\ CH-C^6H^5 \end{matrix}$$

Aldéhyde benzoïque. — Stilbène.

il se produit également lorsque l'on fait tomber lentement du toluène sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge sombre dans un

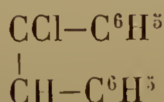
tube de fer. On peut ainsi obtenir en stilbène 10 p. 100 du toluène employé (Lorenz).



$$2C^6H^5-CH^3 + 2PbO = 2Pb + 2H^2O + \begin{array}{l} CH-C^6H^5 \\ | \\ CH-C^6H^5 \end{array}$$

Toluène. Stilbène.

Le stilbène cristallise en tables incolores, fusibles à 119°,5, bouillant sans décomposition vers 292°. Il donne avec le chlorure de picryle une combinaison $C^{14}H^{12}C^6H^2(AzO^2)^3Cl$, cristallisée en aiguilles jaunes fusibles à 70°. Chauffé avec l'acide iodhydrique, il fournit le dibenzyle. Il s'unit de même avec le brome en donnant un dibromure $(CHBrC^6H^5)^2$ cristallisé en aiguilles insolubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, même bouillants. Le chlore s'y unit également avec formation d'un dichlorure cristallisé en tables octogonales, qui perd de l'acide chlorhydrique par l'action de la potasse alcoolique, et se convertit en *chlorostilbène*

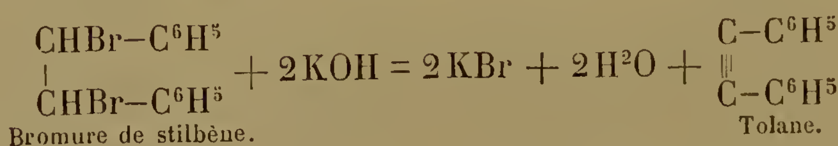


$$\begin{array}{l} CCl-C^6H^5 \\ | \\ CH-C^6H^5 \end{array}$$

qui se prend en une masse cristalline fusible à 25°.

TOLANE.

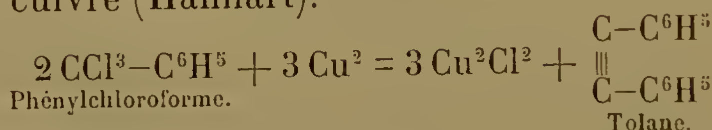
1048. — L'hydrocarbure acétylénique correspondant au stilbène a reçu le nom de *tolane*. On l'obtient en chauffant le bromure de stilbène avec la potasse alcoolique (Limpricht et Schwanert).



$$\begin{array}{l} CHBr-C^6H^5 \\ | \\ CHBr-C^6H^5 \end{array} + 2KOH = 2KBr + 2H^2O + \begin{array}{l} C-C^6H^5 \\ ||| \\ C-C^6H^5 \end{array}$$

Bromure de stilbène. Tolane.

Il se forme également quand on traite le phénylchloroforme par la poudre de cuivre (Hanhart).

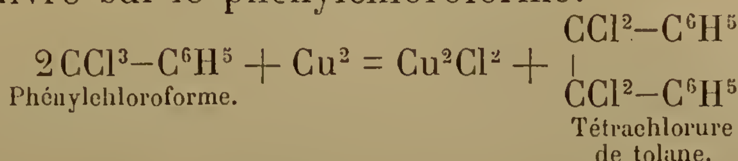


$$2CCl^3-C^6H^5 + 3Cu^2 = 3Cu^2Cl^2 + \begin{array}{l} C-C^6H^5 \\ ||| \\ C-C^6H^5 \end{array}$$

Phénylchloroforme. Tolane.

Le tolane cristallise en belles lames très solubles dans l'éther et l'alcool. Il fond à 60° et bout sans décomposition. La solution éthérée absorbe le brome en donnant un dibromure $C^{14}H^{10}Br^2$ fusible à 207°. Il se forme en même temps une petite quantité d'un dibromure fusible à 64°, qui se convertit en son isomère par la distillation.

Le chlore convertit de même le tolane en deux dichlorures isomériques fusibles l'un à 143°, l'autre à 63°. On ne peut obtenir par combinaison directe le *tétrachlorure* $C^{14}H^{10}Cl^4$, mais ce composé se forme en même temps que le tolane par l'action de la poudre de cuivre sur le phénylchloroforme.

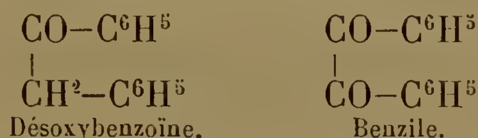

$$2\,CCl^3{-}C^6H^5 + Cu^2 = Cu^2Cl^2 + \begin{array}{l} CCl^2{-}C^6H^5 \\ | \\ CCl^2{-}C^6H^5 \end{array}$$

Phénylchloroforme. — Tétrachlorure de tolane.

Il cristallise en beaux prismes transparents fusibles à 163°, qui deviennent opaques sans subir aucune modification de leurs autres propriétés, lorsqu'on les chauffe à 100° ou que l'on les raye avec une pointe d'acier. C'est un corps très stable qui n'est attaqué, ni par le sodium, ni par la potasse alcoolique, ni par l'acide chromique, ni par l'acide azotique bouillant. Lorsqu'on le chauffe avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc, il se forme une belle matière violette.

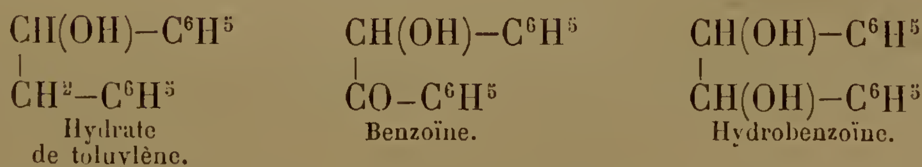
DÉSOXYBENZOÏNE.

1049. — D'après sa formule de constitution, le diphényléthane ne peut point donner naissance à des acides. Il peut au contraire donner naissance à deux acétones, la désoxybenzoïne et le benzile.


$$\begin{array}{l} CO{-}C^6H^5 \\ | \\ CH^2{-}C^6H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CO{-}C^6H^5 \\ | \\ CO{-}C^6H^5 \end{array}$$

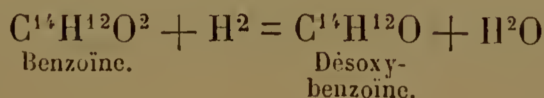
Désoxybenzoïne. — Benzile.

Chacune de ces acétones peut donner naissance à un alcool monoatomique; en outre le benzile peut donner un glycol, l'hydrobenzoïne.


$$\begin{array}{l} CH(OH){-}C^6H^5 \\ | \\ CH^2{-}C^6H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH(OH){-}C^6H^5 \\ | \\ CO{-}C^6H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH(OH){-}C^6H^5 \\ | \\ CH(OH){-}C^6H^5 \end{array}$$

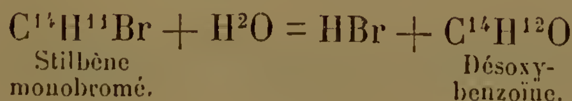
Hydrate de toluylène. — Benzoïne. — Hydrobenzoïne.

La *désoxybenzoïne* prend naissance lorsqu'on traite la benzoïne par le zinc et l'acide chlorhydrique :


$$C^{14}H^{12}O^2 + H^2 = C^{14}H^{12}O + H^2O$$

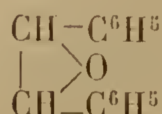
Benzoïne. — Désoxybenzoïne.

ainsi que dans l'action de l'acétate de potassium sur le stilbène monobromé.

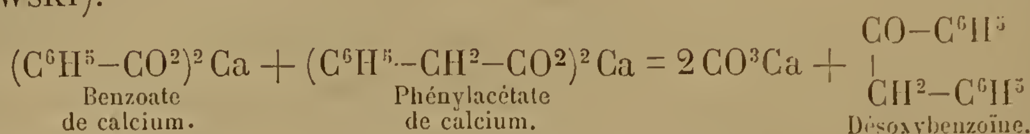

$$C^{14}H^{11}Br + H^2O = HBr + C^{14}H^{12}O$$

Stilbène monobromé. — Désoxybenzoïne.

D'après son mode de formation, la désoxybenzoïne pourrait être l'anhydride de l'hydrobenzoïne et avoir pour formule :



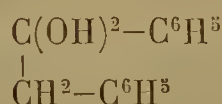
Toutefois on n'a pu l'obtenir par déshydratation de l'hydrobenzoïne. Elle prend également naissance dans la distillation sèche d'un mélange de benzoate et de phénylacétate de calcium (Radzizewski).



La désoxybenzoïne cristallise en prismes fusibles à 45°, solubles dans l'alcool et l'éther, volatils, mais non sans décomposition. Le brome l'attaque vivement en donnant un dérivé dibromé $C^{14}H^{10}OBr^2$, fusible à 120°.

L'hydrogénation de la désoxybenzoïne fournit un alcool secondaire qui est l'*hydrate de stilbène*. Il cristallise en aiguilles fusibles à 62°, solubles dans l'alcool et l'éther. Les oxydants le convertissent de nouveau en désoxybenzoïne. L'acide sulfurique concentré le dédouble en eau et en stilbène.

La désoxybenzoïne peut former un hydrate

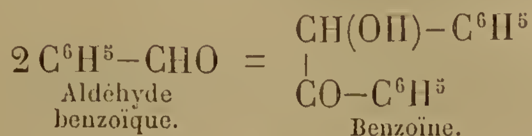


qui est connu sous le nom d'isohydrobenzoïne. Ce composé prend naissance en même temps que l'hydrobenzoïne dans l'action de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde benzoïque. Il se produit également quand on traite par l'acétate de potassium le stilbène dissous dans l'acide acétique cristallisable. L'isohydrobenzoïne cristallise en longues aiguilles blanches fusibles à 119°, donnant par le perchlorure de phosphore un chlorure de stilbène fusible à 184°, mais ne donnant pas de benzoïne par l'action des agents d'oxydation. Son éther monoacétique forme de courtes aiguilles fusibles à 87°; le diacétate $C^{14}H^{12}O^2(C^2H^3O)^2$ forme des lamelles fusibles à 117°.

BENZOÏNE.

1050. — La benzoïne se rencontre quelquefois dans l'essence d'amandes amères naturelle. Liebig et Wöhler, puis Zinin l'ont

obtenue par l'action de la potasse caustique sur l'essence d'amandes amères :



$$2\,C^6H^5-CHO = \begin{matrix} CH(OH)-C^6H^5 \\ | \\ CO-C^6H^5 \end{matrix}$$

Aldéhyde benzoïque. Benzoïne.

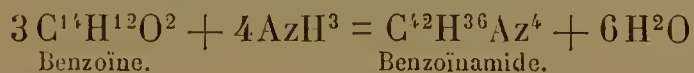
L'acide cyanhydrique contenu dans l'essence d'amandes amères naturelle joue un rôle important dans cette préparation, car l'aldéhyde benzoïque pure n'en fournit pas par l'action de la potasse. Elle en donne au contraire si on la traite par la potasse alcoolique contenant du cyanure de potassium.

Au bout de quelque temps, le tout se prend en une masse cristalline. On ajoute de l'eau et on y dirige un courant de vapeur qui enlève l'alcool et l'aldéhyde benzoïque inattaquée. Par le refroidissement de la liqueur, la benzoïne se dépose.

Elle forme des prismes brillants, inodores, fusibles à 137°, distillant à une température élevée. Elle est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et l'alcool. Le chlore lui enlève de l'hydrogène et la convertit en benzile. Inversement, les agents d'hydrogénation la transforment en hydrobenzoïne et en désoxybenzoïne.

Elle renferme encore un groupe alcoolique susceptible d'être éthérifié ; ainsi quand on la traite par l'anhydride acétique ou l'anhydride benzoïque, on obtient l'acétyl ou la benzoylbenzoïne ; la première cristallise en tables hexagonales fusibles vers 100° ; la seconde forme des tables orthorhombiques fusibles à 125° donnant un dérivé mononitré fusible à 137°.

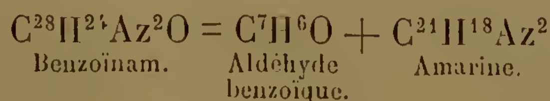
La benzoïne se combine lentement avec l'ammoniaque aqueuse, plus rapidement à chaud avec l'ammoniaque alcoolique en donnant la benzoïnamide et le benzoïnam. La *benzoïnamide* se forme d'après l'équation :



$$3\,C^{14}H^{12}O^2 + 4\,AzH^3 = C^{42}H^{36}Az^4 + 6\,H^2O$$

Benzoïne. Benzoïnamide.

Elle forme des aiguilles soyeuses très peu solubles dans l'alcool et l'éther. Le benzoïnam $C^{28}H^{24}Az^2O$ est presque insoluble dans l'alcool bouillant ce qui permet de le séparer du précédent. Chauffé à 120°, il se décompose en aldéhyde benzoïque et amarine (Laurent).



$$C^{28}H^{24}Az^2O = C^7H^6O + C^{21}H^{18}Az^2$$

Benzoïnam. Aldéhyde benzoïque. Amarine.

HYDROBENZOÏNE $(CH(OH)C^6H^5)^2$.

1051. — *L'hydrobenzoïne* ou glycol stilbénique a été découverte par Zinin dans l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde benzoïque. Elle se forme par l'hydrogénation de la benzoïne qui se produit d'abord. Voici comment il convient d'opérer. On dissout 4 parties d'aldéhyde benzoïque dans 6 parties d'alcool et on ajoute 4 parties d'alcool saturé d'acide chlorhydrique, puis on introduit peu à peu 1 partie de zinc. Lorsque l'odeur d'aldéhyde benzoïque a disparu, on ajoute de l'eau et on fait bouillir pour chasser l'alcool. Il se sépare une masse solide que l'on essore, l'on lave à l'éther froid, puis on la fait cristalliser dans l'alcool.

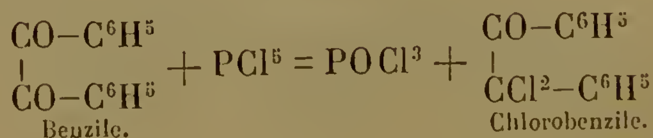
L'hydrobenzoïne cristallise en tables rhomboïdales fusibles à 136°, bouillant au-dessus de 300°. Elle est peu soluble dans l'éther froid, très soluble dans l'alcool bouillant. Les oxydants la transforment en désoxybenzoïne; l'acide sulfurique concentré fournit un anhydride fusible à 125°, par conséquent bien différent de la désoxybenzoïne.

BENZILE $(CO-C^6H^5)^2$.

1052. — L'action des oxydants sur l'hydrobenzoïne ou sur la benzoïne fournit le *benzile.* Le procédé le plus avantageux consiste à chauffer doucement la benzoïne avec deux fois son poids d'acide azotique concentré, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs nitreuses ait cessé. On ajoute alors de l'eau et on laisse refroidir, puis on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool.

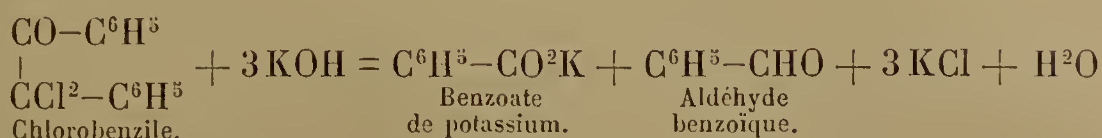
Le benzile cristallise en beaux prismes jaunâtres insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond vers 90° et se sublime sans décomposition à une température plus élevée. L'acide sulfurique concentré le dissout; l'eau le précipite inaltéré de cette solution. L'acide azotique fumant convertit le benzile en deux dérivés dinitrés isomères $C^{14}H^8(AzO^2)^2O^2$. L'un cristallise en prismes fusibles à 131°; le second en tables fusibles à 147°.

Le benzile, soumis à l'action du perchlorure de phosphore, fournit d'abord du chlorobenzile :



$$\underset{\text{Benzile.}}{\begin{matrix}CO-C^6H^5\\ |\\ CO-C^6H^5\end{matrix}} + PCl^5 = POCl^3 + \underset{\text{Chlorobenzile.}}{\begin{matrix}CO-C^6H^5\\ |\\ CCl^2-C^6H^5\end{matrix}}$$

puis du tétrachlorure de tolane, la substitution se répétant sur le second atome d'oxygène. Le *chlorobenzile* se dépose de sa solution éthérée en grands prismes rhomboïdaux fusibles à 71°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'acide azotique ou l'azotate d'argent le convertissent de nouveau en benzile ; la potasse alcoolique le dédouble en acide et aldéhyde benzoïques :



$$\underset{\text{Chlorobenzile.}}{\begin{array}{l}CO-C^6H^5\\ |\\ CCl^2-C^6H^5\end{array}} + 3KOH = \underset{\text{Benzoate de potassium.}}{C^6H^5-CO^2K} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5-CHO} + 3KCl + H^2O$$

Le benzile dissous dans l'alcool ammoniacal s'y combine en donnant plusieurs composés que l'on peut séparer grâce à leur inégale solubilité dans l'alcool. L'*imabenzile* $C^{14}H^{11}AzO$, presque insoluble dans l'alcool et l'éther froid, cristallise en prismes fusibles à 140° en se décomposant partiellement. Il se dissout dans la potasse alcoolique. L'addition d'eau à cette solution en précipite un polymère, la *benzilimide*, plus soluble dans l'alcool bouillant que l'imabenzile. Il fond vert 130° et se prend en une masse gommeuse par le refroidissement.

Lorsque l'on dissout l'imabenzile ou la benzilimide dans l'acide sulfurique, il s'élimine une molécule d'eau en donnant le *benzilam :*

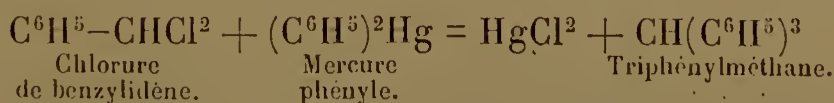


$$\underset{\text{Imabenzile.}}{2C^{14}H^{11}AzO} = 2H^2O + \underset{\text{Benzilam.}}{C^{28}H^{18}Az^2}$$

Le benzilam cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 105°, bouillant sans altération à température élevée. Il se dissout aisément dans la potassse alcoolique et dans l'acide sulfurique qui le précipitent inaltéré par addition d'eau.

TRIPHÉNYLMÉTHANE.

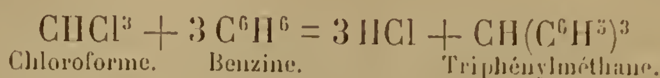
1053. — Le triphénylméthane a été découvert par Kékulé et Franchimont dans l'action du chlorure de benzylidène sur le mercure phényle :



$$\underset{\text{Chlorure de benzylidène.}}{C^6H^5-CHCl^2} + \underset{\text{Mercure phényle.}}{(C^6H^5)^2Hg} = HgCl^2 + \underset{\text{Triphénylméthane.}}{CH(C^6H^5)^3}$$

Fischer l'a obtenu dans l'action de la poudre de zinc sur la fuschsine ou les matières colorantes qui en dérivent ; mais on le

prépare le plus aisément en traitant le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone par la benzine en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts).

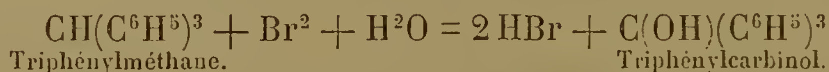


$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + \underset{\text{Benzine.}}{3\,C^6H^6} = 3\,HCl + \underset{\text{Triphénylméthane.}}{CH(C^6H^5)^3}$$

Voici comment il convient d'opérer : on mélange 200 grammes de chloroforme et 1100 grammes de benzine, et on ajoute peu à peu 200 grammes de chlorure d'aluminium en chauffant un peu vers la fin de la réaction tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. On verse alors le liquide dans l'eau, on décante la couche huileuse qui surnage et on la rectifie lentement dans une bouteille en cuivre. Au début, la masse mousse beaucoup, et il distille de l'eau, puis vers 200°, il se dégage abondamment de l'acide chlorhydrique. On pousse alors rapidement la distillation en recueillant à part ce qui passe entre 200° et 300°, qui est principalement formé de diphénylméthane ; puis on purifie par cristallisations d'abord dans la benzine, puis dans l'alcool, la portion qui distille au-dessus de 300°. On obtient ainsi environ 500 grammes de triphénylméthane et 150 grammes de diphénylméthane provenant de la décomposition d'une partie du triphénylméthane par le chlorure d'aluminium.

Cet hydrocarbure se dépose de sa solution dans la benzine en longues aiguilles fusibles à 92°, bouillant à 359°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Sa solution alcoolique le laisse déposer en cristaux volumineux, renfermant de l'alcool, et fusible à 78°.

Le brome en présence de l'eau le convertit en triphénylcarbinol :



$$\underset{\text{Triphénylméthane.}}{CH(C^6H^5)^3} + Br^2 + H^2O = 2\,HBr + \underset{\text{Triphénylcarbinol.}}{C(OH)(C^6H^5)^3}$$

Le potassium l'attaque à 200° et le convertit en un dérivé potassé amorphe qui renferme le potassium dans le groupe méthane, car il donne le triphénylacétate de potassium $CO^2K - C(C^6H^5)^3$ quand on le chauffe dans un courant de gaz carbonique (Hanriot et Saint-Pierre).

TRIPHÉNYLCARBINOL.

1054. — Le triphénylcarbinol prend naissance dans l'oxydation du triphénylméthane. Le procédé plus commode pour l'obtenir consiste à dissoudre 1 partie de triphénylméthane dans 5 parties d'acide

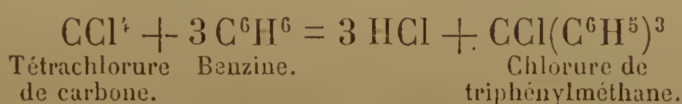
acétique cristallisable et à ajouter peu à peu de l'acide chromique jusqu'à ce qu'une prise d'essai, précipitée par l'eau, donne des cristaux infusibles sous l'eau bouillante. Le produit est alors précipité par l'eau et purifié par cristallisations dans la benzine bouillante.

Le triphénylcarbinol forme des cristaux clinorhombiques brillants, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il fond à 162° et bout sans décomposition au-dessus de 360°.

C'est un alcool tertiaire, susceptible de donner un dérivé sodé et des éthers, mais non une acétone ou un acide par oxydation. Il est du reste difficilement oxydable ; toutefois le permanganate le convertit en benzophénone.

On obtient son dérivé sodé $C(ONa)(C^6H^5)^3$ en le dissolvant dans le toluène et chauffant cette solution avec du sodium. C'est une poudre incolore, hygroscopique, se dédoublant par l'eau en soude et triphénylcarbinol.

Le *chlorure de triphénylméthane* $CCl(C^6H^5)^3$ se forme quand on traite le triphénylcarbinol par le perchlorure de phosphore. Il se produit également quand on fait agir le tétrachlorure de carbone sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium :

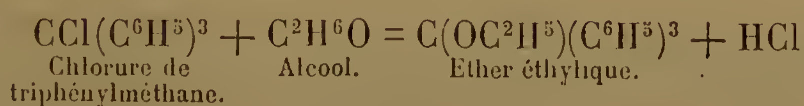


$$\underset{\text{Tétrachlorure de carbone.}}{CCl^4} + \underset{\text{Benzine.}}{3\,C^6H^6} = 3\,HCl + \underset{\text{Chlorure de triphénylméthane.}}{CCl(C^6H^5)^3}$$

(Il est à remarquer que dans aucune de ces réactions il ne se forme de tétraphénylméthane.) Ce chlorure cristallise en fines aiguilles se décomposant sans fondre à la température de 130° en donnant du phénylène diphénylméthane $(C^6H^5)^2\,C=C^6H^4$.

Le *bromure de triphénylméthane* $CBr(C^6H^5)^3$ s'obtient en dissolvant le triphénylméthane dans le sulfure de carbone, ajoutant la quantité calculée de brome, et exposant le tout à la lumière solaire. On laisse évaporer le sulfure de carbone, on dissout le résidu dans la benzine et on le précipite par la ligroïne. Ce bromure est un corps cristallisé, fusible à 152°, décomposable à 200°. Il n'est pas attaqué par le sodium, même à cette température.

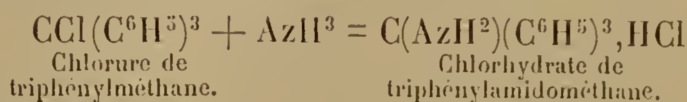
L'ébullition du chlorure ou du bromure de triphénylméthane avec un alcool le convertit en un éther :



$$\underset{\text{Chlorure de triphénylméthane.}}{CCl(C^6H^5)^3} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Ether éthylique.}}{C(OC^2H^5)(C^6H^5)^3} + HCl$$

L'*éther éthylique* forme des cristaux peu nets fusibles à 79° ;

l'*éther méthylique* fond à 82°. De même en traitant par l'ammoniaque ou par les ammoniaques composées le chlorure ou le bromure de triphénylméthane, on obtient des amines complexes :



$$CCl(C^6H^5)^3 + AzH^3 = C(AzH^2)(C^6H^5)^3,HCl$$

Chlorure de triphénylméthane. Chlorhydrate de triphénylamidométhane.

Le triphénylamidométhane cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 103°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther de pétrole. L'acide nitreux le décompose avec production de triphénylcarbinol.

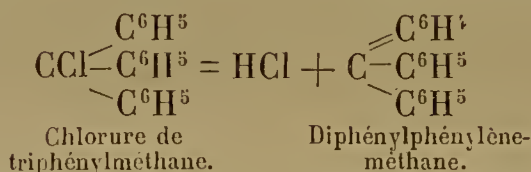
De même l'aniline s'unit avec le chlorure de triphénylméthane en donnant la *triphénylméthane aniline :*



$$(C^6H^5)^3C(AzHC^6H^5)$$

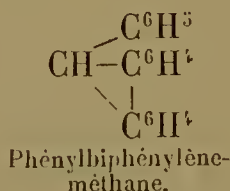
qui cristallise en prismes incolores fusibles à 146°.

Au triphénylméthane il faut rattacher un hydrocarbure non saturé qui lui correspond. Ce corps s'obtient quand on distille le chlorure de triphénylméthane (Hemilian) :



Chlorure de triphénylméthane. Diphénylphénylène-méthane.

ou lorsque l'on traite le triphénylméthane, par le potassium à une température à 200° (Hanriot et Saint-Pierre). Cet hydrocarbure, qui offre une très grande stabilité, cristallise en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 145°, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. On l'a considéré d'abord comme un dérivé du biphényle, lui attribuant la formule :



Phénylbiphénylène-méthane.

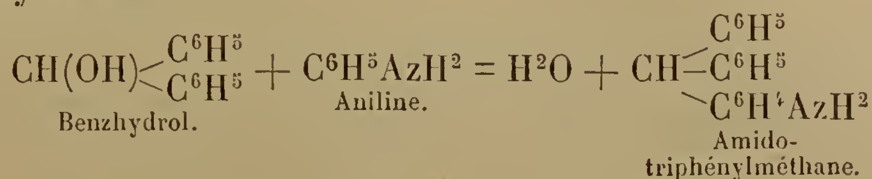
Mais cet hydrocarbure fixe avec facilité deux atomes de brome en donnant un dibromure cristallisé en prismes courts fusibles à 181°, ce qui doit faire adopter la première formule.

DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.

1055. — Les dérivés monosubstitués du triphénylméthane ne peuvent être obtenus directement; l'action du brome, de l'acide

azotique, de l'acide sulfurique donne immédiatement naissance aux dérivés trisubstitués.

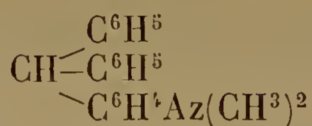
On obtient les composés monosubstitués en faisant agir le benzhydrol sur les dérivés monosubstitués de la benzine en présence d'un déshydratant :



On obtient l'*amidotriphénylméthane* en chauffant pendant quinze heures à 150° du benzhydrol, de l'aniline et du chlorure de zinc. On traite le produit de la réaction par l'eau pour enlever le chlorure de zinc, on ajoute de l'acide sulfurique étendu, on épuise par l'éther pour enlever le benzhydrol inattaqué, puis on précipite par la soude. La base est purifiée par plusieurs cristallisations dans la benzine (Fischer).

L'amidotriphénylméthane cristallise en lamelles fusibles à 84°, insolubles dans l'eau, solubles dans la benzine, se combinant aux acides pour former des sels. Le chloroplatinate est une poudre cristalline jaune clair, peu soluble dans l'eau.

La diméthylaniline agit de même sur le benzhydrol en présence de chlorure de zinc ; il se produit du *diméthylamidotriphénylméthane :*



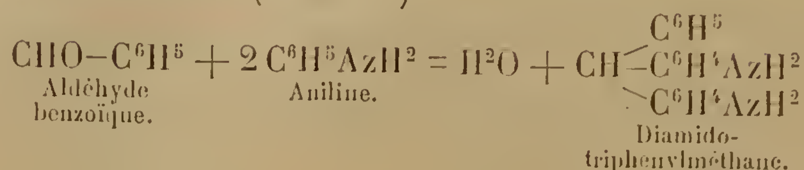
qui cristallise en prismes incolores, fusibles à 132°, solubles dans l'éther, la benzine, peu solubles dans l'alcool. Ce composé s'unit encore avec les acides en formant des sels qui sont dissociés par un excès d'eau.

Lorsque l'on oxyde l'amidotriphénylméthane ou son dérivé amidé, on n'obtient pas de matière colorante ; dans ces conditions les dérivés di et trisubstitués en fourniraient. Ce caractère permet donc de distinguer les composés monosubstitués du triphénylméthane.

DÉRIVÉS DISUBSTITUÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.

1056. — Les dérivés disubstitués du triphénylméthane se

forment en traitant l'aldéhyde benzoïque par les dérivés monosubstitués de la benzine (Fischer):



$$CHO-C^6H^5 + 2\,C^6H^5AzH^2 = H^2O + CH\begin{cases}C^6H^5\\ C^6H^4AzH^2\\ C^6H^4AzH^2\end{cases}$$

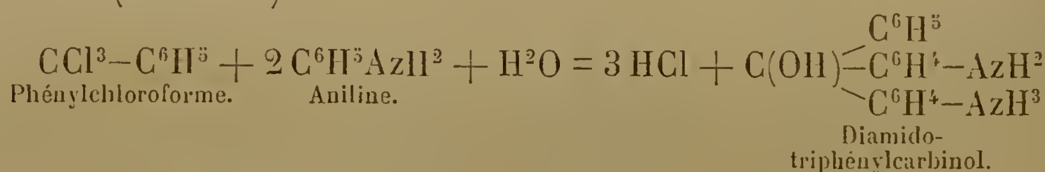
Aldéhyde benzoïque. — Aniline. — Diamido-triphénylméthane.

Ces composés sont généralement incolores, tandis que les carbinols correspondants sont de belles matières colorantes.

Le *diamidotriphénylméthane* s'obtient en chauffant au bain-marie 10 parties d'aldéhyde benzoïque, 28 parties de sulfate d'aniline et 20 parties de chlorure de zinc avec une petite quantité d'eau. On fait bouillir le produit de la réaction avec de l'acide sulfurique étendu tant qu'il reste de l'aldéhyde benzoïque, on ajoute de l'eau, on précipite la liqueur filtrée par l'ammoniaque, et on fait cristalliser le précipité dans la benzine.

Le diamidotriphénylméthane forme des prismes fusibles à 139° solubles dans l'alcool et la benzine. Les cristaux qui se déposent de cette dernière solution retiennent toujours de la benzine et fondent alors à 105°.

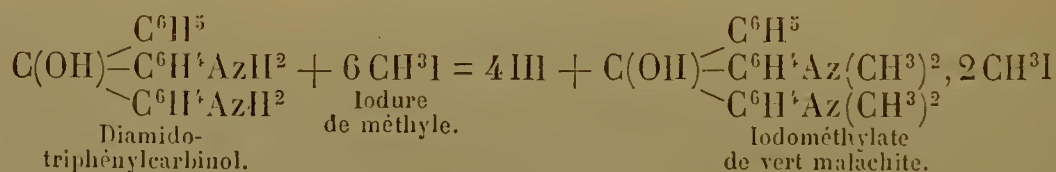
Par oxydation, cette base fournit une matière colorante violette qui est le *diamidotriphénylcarbinol* ou un de ses sels. Ce même composé peut être obtenu en faisant agir le phénylchloroforme sur l'aniline (Dœbner) :



$$CCl^3-C^6H^5 + 2\,C^6H^5AzH^2 + H^2O = 3\,HCl + C(OH)\begin{cases}C^6H^5\\ C^6H^4-AzH^2\\ C^6H^4-AzH^3\end{cases}$$

Phénylchloroforme. — Aniline. — Diamido-triphénylcarbinol.

Il forme des flocons bleus, insolubles dans l'eau, solubles en violet dans l'alcool, s'en déposant en prismes jaunes fusibles vers 100° en une huile bleu violacé. Chauffé avec l'iodure de méthyle, il se transforme en iodométhylate de vert malachite :



$$C(OH)\begin{cases}C^6H^5\\ C^6H^4AzH^2\\ C^6H^4AzH^2\end{cases} + 6\,CH^3I = 4\,HI + C(OH)\begin{cases}C^6H^5\\ C^6H^4Az(CH^3)^2, 2\,CH^3I\\ C^6H^4Az(CH^3)^2\end{cases}$$

Diamido-triphénylcarbinol. — Iodure de méthyle. — Iodométhylate de vert malachite.

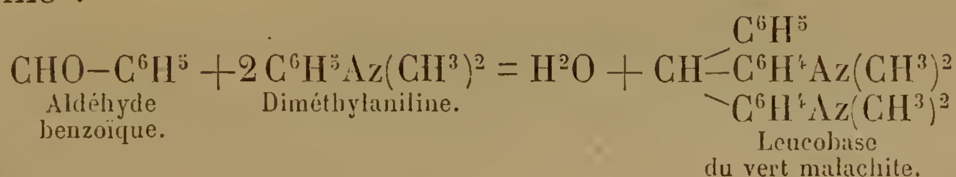
Réduit par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, il se convertit en sa leucobase, le diamidotriphénylméthane.

VERT MALACHITE.

1057. — Les dérivés tétraméthylique et tétraéthylique du car-

binol précédent constituent la majeure partie des produits commerciaux connus sous les noms de *vert malachite* et de *vert brillant*. On peut les obtenir en traitant les composés précédents par l'iodure de méthyle, mais il est préférable d'en effectuer la synthèse totale en partant de la diméthylaniline.

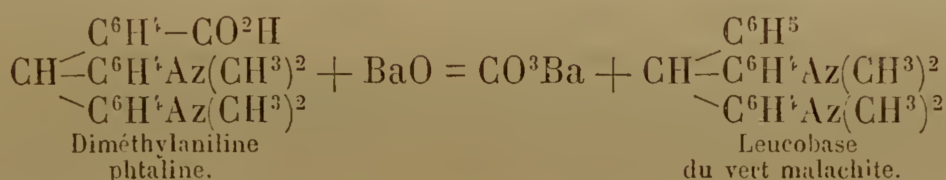
On obtient le *tétraméthyldiamidotriphénylméthane* en chauffant 10 parties d'aldéhyde benzoïque, 25 parties de diméthylaniline et 20 parties de chlorure de zinc fondu. La réaction commence spontanément. Lorsqu'elle est calmée, on chauffe au bain-marie pendant quelque temps, puis on ajoute de l'eau et on distille dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne la diméthylaniline et l'aldéhyde benzoïque non entrées en réaction. Par refroidissement, la base se dépose cristallisée; on la purifie par cristallisations dans la benzine :



$$CHO-C^6H^5 + 2\,C^6H^5Az(CH^3)^2 = H^2O + CH \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Aldéhyde benzoïque. Diméthylaniline. Leucobase du vert malachite.

On l'obtient également dans le dédoublement de la diméthylaniline phtaline, lorsqu'on la chauffe avec la chaux ou la baryte :

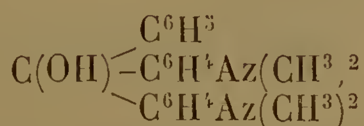


$$CH \begin{cases} C^6H^4-CO^2H \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{cases} + BaO = CO^3Ba + CH \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Diméthylaniline phtaline. Leucobase du vert malachite.

Elle cristallise en lamelles fusibles à 102°, solubles dans l'éther et la benzine, peu solubles dans l'alcool et l'éther de pétrole. C'est une base diacide qui donne un dichlorhydrate cristallisé lorsque l'on évapore sa solution dans l'acide chlorhydrique concentré. Si l'on étend d'eau cette solution, il se dépose un monochlorhydrate moins soluble.

L'oxydation la convertit en *vert malachite*, qui est le carbinol correspondant :

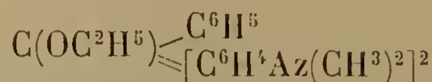


$$C(OH) \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Ce composé peut être obtenu à l'état de pureté en dissolvant dans l'eau le vert commercial, précipitant la solution par l'ammoniaque, et purifiant le précipité par cristallisations dans l'éther de pétrole.

Ce carbinol forme des aiguilles incolores, fusibles à 130°, se

décomposant à une température plus élevée. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides dilués ; ces solutions sont incolores, et deviennent vertes quand on les chauffe. Il se dissout également dans l'alcool, et lorsque l'on fait bouillir la solution, il se produit un éther :



$$C(OC^2H^5) \begin{matrix} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown [C^6H^4Az(CH^3)^2]^2 \end{matrix}$$

fusible à 162°.

Lorsque l'on chauffe le vert malachite avec l'acide sulfurique ordinaire, on obtient un acide sulfoconjugué $C^{23}H^{25}Az^2O,SO^3H$, qui cristallise en aiguilles vertes peu solubles dans l'eau, mais dont le sel sodique est très soluble dans l'eau.

Depuis quelques années la préparation du vert malachite, encore désigné sous les noms de *vert à l'essence*, *vert acide*, a pris une grande importance.

On opère de la façon suivante : on introduit dans des chaudières en fonte émaillée 55 kilogr. d'aldéhyde benzoïque et 120 kilogr. de diméthylaniline, puis 20 kilogr. d'alcool et 150 kilogr. de chlorure de zinc que l'on ajoute peu à peu, de façon à maintenir la température à 100°. On chauffe ensuite pendant douze heures, en agitant constamment, puis on enlève les corps qui n'ont pas réagi au moyen d'un courant de vapeur, et on verse dans l'eau bouillante. Par refroidissement, la leucobase se dépose.

On l'essore et on la dissout dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau, de façon que la solution en renferme environ 5 p. 100, on ajoute de l'acide acétique, puis peu à peu de l'oxyde puce de plomb, tant que la coloration de la liqueur augmente. On laisse reposer pour séparer le chlorure de plomb, on décante et on précipite la solution par la soude en fractionnant la précipitation ; enfin on redissout ce précipité soit dans l'acide oxalique, soit dans l'acide chlorhydrique et le chlorure de zinc, suivant que l'on veut obtenir le chlorozincate ou l'oxalate.

VERT BRILLANT.

1058. — On connaît les dérivés éthyliques correspondant à ceux que nous venons de décrire ; ils ont des réactions absolument comparables.

Ainsi le *tétréthyldiamidotriphénylméthane* $CH \begin{matrix} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown [C^6H^4Az(C^2H^5)^2]^2 \end{matrix}$ s'obtient dans la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec la

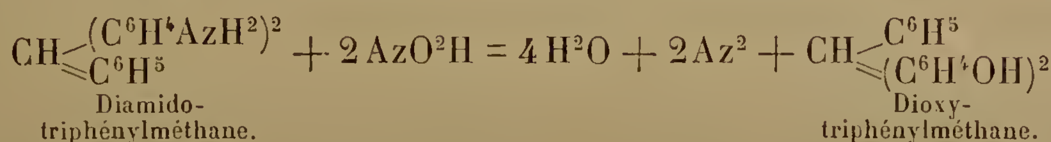
diéthylaniline en présence de chlorure de zinc; il cristallise en aiguilles fusibles à 62°.

Le *tétréthyldiamidotriphénylcarbinol* $C(OH)\begin{smallmatrix}<C^6H^5\\ <[C^6H^4Az(C^2H^5)^2]^2\end{smallmatrix}$, obtenu par oxydation du précédent, est connu à l'état de sels sous le nom de *vert brillant* et est fréquemment employé en teinture. Le vert malachite et le vert brillant, dissous dans l'acide sulfurique fumant, donnent les *verts sulfoconjugués*, teignant le coton mordancé, mais non la laine.

Au contraire les acides sulfoconjugués des verts dérivés soit de la monobenzyl, soit de la dibenzylaniline, teignent directement les étoffes de laine. Ces verts ont des nuances plus jaunes que les verts méthylés; ils sont fréquemment employés en teinture.

BENZAURINE.

1059. — Le dioxytriphénylméthane peut être préparé par l'action de l'acide azoteux sur le diamidotriphénylméthane:

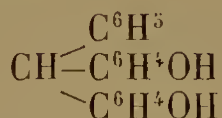


$$CH\begin{smallmatrix}<(C^6H^4AzH^2)^2\\ <C^6H^5\end{smallmatrix} + 2AzO^2H = 4H^2O + 2Az^2 + CH\begin{smallmatrix}<C^6H^5\\ <(C^6H^4OH)^2\end{smallmatrix}$$

Diamido-triphénylméthane. Dioxy-triphénylméthane.

il s'obtient aisément en traitant le phénylchloroforme par le phénol, et réduisant le carbinol qui prend naissance par le zinc et l'acide chlorhydrique.

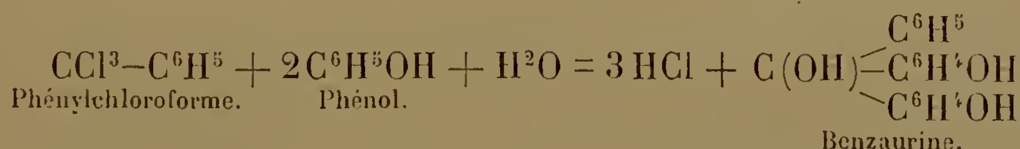
Le *dioxytriphénylméthane* :



$$CH\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^5\\ -C^6H^4OH\\ \diagdown C^6H^4OH\end{smallmatrix}$$

cristallise en longues aiguilles fusibles à 161°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis; ces solutions attirent vivement l'oxygène de l'air en se colorant en rouge.

Le *dioxytriphénylcarbinol* ou *benzaurine* se prépare en chauffant du phénylchloroforme avec du phénol (Dœbner) :



$$CCl^3-C^6H^5 + 2C^6H^5OH + H^2O = 3HCl + C(OH)\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^5\\ -C^6H^4OH\\ \diagdown C^6H^4OH\end{smallmatrix}$$

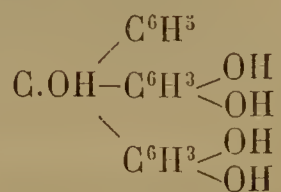
Phénylchloroforme. Phénol. Benzaurine.

Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé, on distille dans un courant de vapeur d'eau pour éliminer les produits non entrés en réaction, et on épuise le résidu par le bisulfite de

sodium. La benzaurine se dissout et laisse une résine jaunâtre; on décompose la solution bisulfitique par l'acide chlorhydrique, et on fait bouillir; la benzaurine se dépose en croûtes cristallines rougeâtres, insolubles dans l'eau, solubles en jaune dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Lorsqu'on la traite par l'anhydride acétique, il se forme de l'*acétylbenzaurine* $C^6H^5-C(OH)=(C^6H^4OC^2H^3O)^2$ qui cristallise en prismes incolores fusibles à 119°.

Si dans la préparation de la benzaurine on remplace le phénol par la résorcine, on obtient un *tétroxytriphénylcarbinol*:



qui perd facilement de l'eau en donnant un anhydride, la *résorcine benzéine* qui cristallise en beaux prismes jaunes, se décomposant à 200°. Il se dissout dans les alcalis, et ces solutions ont une belle fluorescence verte.

La réduction de ce carbinol donne le tétroxytriphénylméthane, en longues aiguilles incolores fusibles à 171°, solubles dans les alcalis, et s'oxydant au contact de l'air en reproduisant le carbinol.

DÉRIVÉS TRISUBSTITUÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.

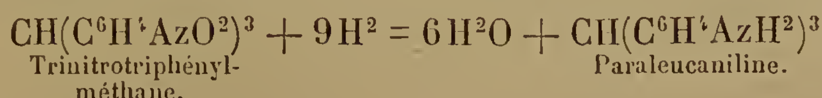
1060. — Le triphénylméthane se dissout aisément dans l'acide azotique fumant; la solution précipite, par addition d'eau, une poudre jaune que l'on lave à l'acide acétique, puis que l'on fait cristalliser dans la benzine bouillante. C'est le *trinitrotriphénylméthane* $CH(C^6H^4AzO^2)^3$ qui cristallise en petites aiguilles peu solubles, fusibles à 206°.

Lorsque l'on oxyde ce composé en solution acétique au moyen d'acide chromique, il se forme le *trinitrotriphénylcarbinol* $C(OH)(C^6H^4AzO^2)^3$ qui cristallise en prismes fusibles à 171°, assez solubles dans la benzine, très peu solubles dans les autres dissolvants. Il est à remarquer que l'on ne peut obtenir ce composé en nitrant le triphénylcarbinol.

TRIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANES.

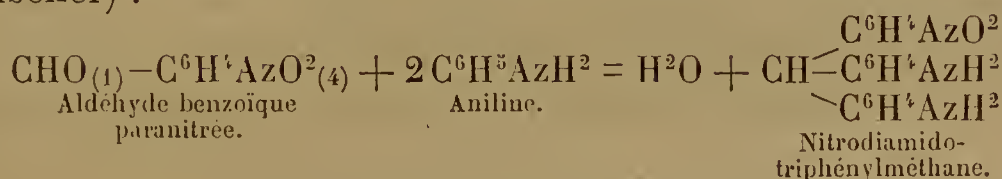
1061. — Les triamidotriphénylméthanes théoriquement possibles sont très nombreux ; un seul de ces composés nous intéresse, c'est la *paraleucaniline*, dont le produit d'oxydation, la pararosaniline, forme une partie notable de la fuchsine commerciale.

Cette paraleucaniline peut être obtenue en réduisant le trinitrotriphénylméthane par le fer et l'acide chlorhydrique :



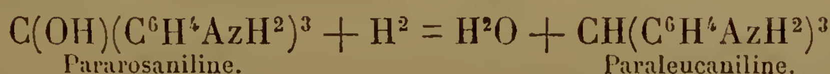
$$CH(C^6H^4AzO^2)^3 + 9H^2 = 6H^2O + CH(C^6H^4AzH^2)^3$$

Elle se forme également quand on chauffe à 120° un mélange d'aldéhyde paranitrobenzoïque, d'aniline et de chlorure de zinc (O. Fischer) :



$$CHO_{(1)}-C^6H^4AzO^2{}_{(4)} + 2C^6H^5AzH^2 = H^2O + CH\begin{cases}C^6H^4AzO^2\\C^6H^4AzH^2\\C^6H^4AzH^2\end{cases}$$

et que l'on réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique la base nitroamidée qui s'est d'abord formée. Enfin, on l'obtient plus aisément en réduisant la rosaniline par le zinc et l'acide chlorhydrique (Hofmann) :



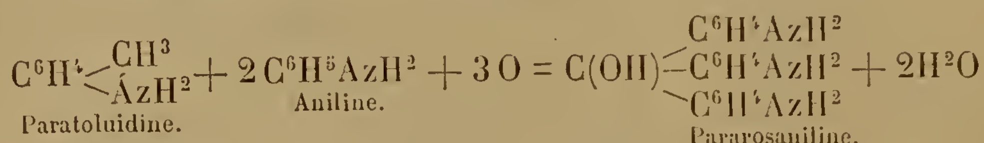
$$C(OH)(C^6H^4AzH^2)^3 + H^2 = H^2O + CH(C^6H^4AzH^2)^3$$

On dissout le chlorhydrate de p. rosaniline dans l'acide chlorhydrique, et on ajoute peu à peu de la poudre de zinc. Quand la liqueur est devenue jaune paille, on la sature de gaz chlorhydrique. Le chlorhydrate de p. leucaniline, peu soluble dans ces conditions, se précipite. On le redissout dans l'eau, on ajoute de la soude, on dissout le précipité qui se forme dans l'alcool bouillant, et on ajoute de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant. Par refroidissement la p. leucaniline cristallise.

La p. leucaniline forme des paillettes insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 197°. Son *chlorhydrate* $C^{19}H^{19}Az^3,3HCl.H^2O$ forme des lamelles solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré. Lorsqu'on la chauffe quelque temps avec un excès d'anhydride acétique, il se produit de la triacétyl p. leucaniline en lamelles roses fusibles à 177°, facilement oxydables au contact de l'air en donnant la triacétylrosaniline.

PARAROSANILINE.

1062. — La p. rosaniline existe en quantité variable dans la fuchsine commerciale (voir § 1070). Elle y est en quantité d'autant plus grande que la proportion d'orthotoluidine, dans l'aniline qui a servi à sa préparation, était plus faible. On prépare la p. rosaniline pure en chauffant avec l'acide arsénique sirupeux 2 molécules d'aniline et 1 molécule de p. toluidine :



$$C^6H^4\!<^{CH^3}_{AzH^2} + 2\,C^6H^5AzH^2 + 3\,O = C(OH)\!\begin{matrix}-C^6H^4AzH^2\\-C^6H^4AzH^2\\-C^6H^4AzH^2\end{matrix} + 2H^2O$$

Paratoluidine. Aniline. Pararosaniline.

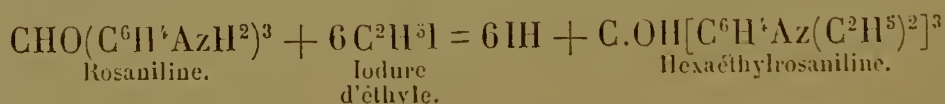
Le produit de la réaction est épuisé par l'eau contenant 1 à 2 p.100 d'acide chlorhydrique, puis on additionne la solution de sel marin. Le chlorhydrate de rosaniline qui y est insoluble se précipite. On le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau, puis on décompose la solution par la soude caustique.

Cette rosaniline présente la plupart des propriétés de son homologue supérieur la rosaniline ordinaire, que nous décrivons plus loin ; elle est un peu plus soluble dans l'eau et moins soluble dans l'éther ; elle est presque insoluble dans la benzine. Son chlorhydrate ressemble beaucoup à la fuchsine commerciale. toutefois il est moins soluble dans l'eau et donne en teinture des nuances plus jaunes que la fuchsine.

PENTAMÉTHYLROSANILINE.

1063. — E. Kopp prépara les dérivés méthylés et amylés de la rosaniline ; il remarqua que la teinte vire au violet et même au bleu, et cela d'autant plus qu'il y a plus de groupes alcooliques introduits dans la molécule.

Peu après, Hofmann obtint des matières colorantes analogues en traitant à 100°, pendant trois à quatre heures, 1 partie de rosaniline, 2 parties d'iodure d'éthyle et 2 parties d'alcool :

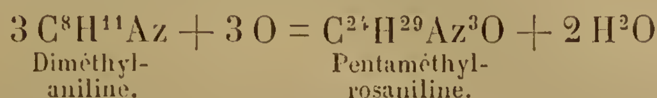


$$CHO(C^6H^4AzH^2)^3 + 6\,C^2H^5I = 6\,IH + C.OH[C^6H^4Az(C^2H^5)^2]^3$$

Rosaniline. Iodure d'éthyle. Hexaéthylrosaniline.

En réalité, le violet ainsi obtenu est un mélange de penta et d'hexaéthylrosanilines. On emploie aujourd'hui sous le nom de

violet de Paris une belle matière colorante qui se produit par l'oxydation de la diméthylaniline (Lauth).



$$3\,C^8H^{11}Az + 3\,O = C^{24}H^{29}Az^3O + 2\,H^2O$$

Diméthyl-aniline. Pentaméthyl-rosaniline.

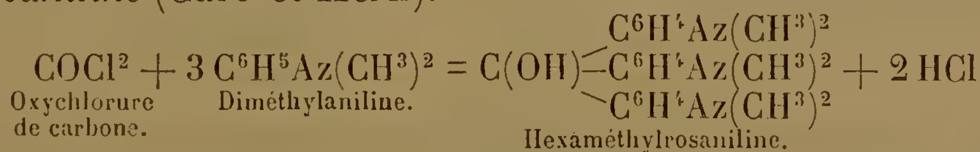
On opère de la façon suivante : on mélange 100 parties de sable fin lavé, on y ajoute une solution aqueuse saturée de 3 parties d'azotate de cuivre, 2 parties de sel marin et 1 partie d'acide acétique, puis on ajoute 10 parties de diméthylaniline, et on mélange le tout à la pelle. La masse est alors chauffée 24 heures à 140°, puis on la broye et on l'épuise par l'eau contenant du sulfure de sodium, qui dissout les sels alcalins et laisse à l'état insoluble le sable, la matière colorante et le sulfure de cuivre. On épuise ensuite le résidu par l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique qui dissout la matière violette, puis on précipite la solution par le sel marin.

HEXAMÉTHYLROSANILINE.

1064. — Nous avons déjà vu que les violets Hofmann étaient principalement formés d'hexaméthylrosaniline. La fabrication de ces violets a pris depuis quelques années une importance très grande due à l'emploi de l'oxychlorure de carbone.

Dans la fabrication du violet de Paris, on n'obtient que la pentaméthylrosaniline, le sixième groupe méthyle fournissant l'atome de carbone central de la rosaniline. Il était donc nécessaire de fournir directement cet atome de carbone pour obtenir le violet hexaméthylique.

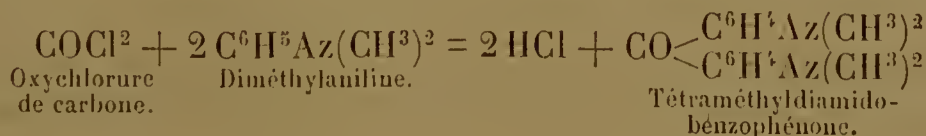
Lorsque l'on traite la diméthylaniline par l'oxychlorure de carbone en présence de chlorure d'aluminium, on obtient l'*hexaméthylrosaniline* (Caro et Kern).



$$COCl^2 + 3\,C^6H^5Az(CH^3)^2 = C(OH){\begin{array}{l} \diagup C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ - C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ \diagdown C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array}} + 2\,HCl$$

Oxychlorure de carbone. Diméthylaniline. Hexaméthylrosaniline.

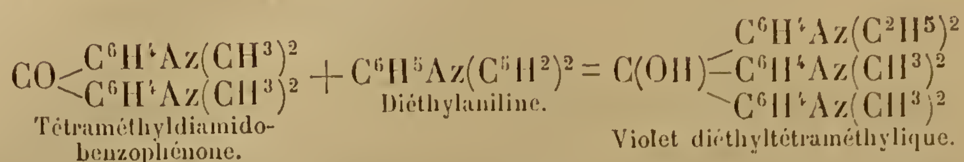
La réaction a lieu en deux phases que l'on peut isoler, ce qui permet d'obtenir des matières variées renfermant chacun des groupes phényle substitués d'une façon différente : ainsi, lorsque l'on traite la diméthylaniline par l'oxychlorure de carbone seul, il se produit d'abord de la tétraméthyldiamidobenzophénone :



$$COCl^2 + 2\,C^6H^5Az(CH^3)^2 = 2\,HCl + CO{\begin{array}{l} \diagup C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ \diagdown C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array}}$$

Oxychlorure de carbone. Diméthylaniline. Tétraméthyldiamido-benzophénone.

Si l'on chauffe ce composé avec une amine aromatique et du chlorure d'aluminium ou du trichlorure de phosphore, il se produit une nouvelle condensation :



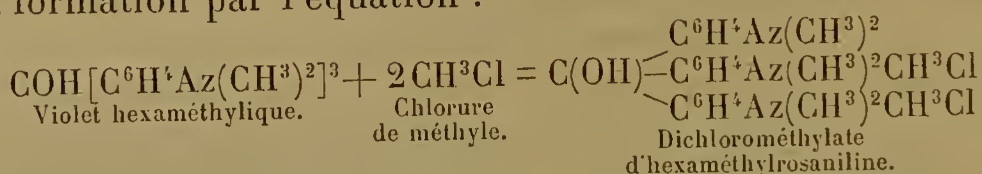
$$CO\begin{matrix}\diagup C^6H^4Az(CH^3)^2\\ \diagdown C^6H^4Az(CH^3)^2\end{matrix} + C^6H^5Az(C^2H^5)^2 = C(OH)\begin{matrix}\diagup C^6H^4Az(C^2H^5)^2\\ - C^6H^4Az(CH^3)^2\\ \diagdown C^6H^4Az(CH^3)^2\end{matrix}$$

Tétraméthyldiamido-benzophénone. — Diéthylaniline. — Violet diéthyltétraméthylique.

Voici comment on conduit l'opération : dans une chaudière en fonte émaillée munie d'un agitateur, on introduit 10 kilogrammes de tétraméthyldiamidobenzophénone et 20 kilogrammes de diméthylaniline ; on chauffe pour dissoudre, puis on laisse refroidir, et on ajoute 6 kilogrammes de trichlorure de phosphore. La réaction commence spontanément. On refroidit pour modérer la réaction, puis on dissout dans l'eau, on sature par la soude et on distille l'excès de diméthylaniline. On redissout la base précipitée dans l'acide chlorhydrique et on la purifie en la précipitant à plusieurs reprises par le sel ; enfin on fait cristalliser la matière colorante.

Les violets ainsi obtenus ont une nuance plus franche que le violet de Paris. Comme lui, ils sont très solubles dans l'eau, mais s'en distinguent en ce qu'ils cristallisent facilement ; aussi les désigne-t-on souvent sous le nom de *violets cristallisés ;* on emploie également le violet hexaéthylique obtenu de même en substituant la diéthylaniline à la diméthylaniline.

Lorsque l'on traite le violet de Paris ou le violet hexaméthylique par un éther méthylique, on obtient une belle matière colorante verte connue sous le nom de *vert lumière*, dont on peut représenter la formation par l'équation :



$$COH[C^6H^4Az(CH^3)^2]^3 + 2CH^3Cl = C(OH)\begin{matrix}\diagup C^6H^4Az(CH^3)^2\\ - C^6H^4Az(CH^3)^2CH^3Cl\\ \diagdown C^6H^4Az(CH^3)^2CH^3Cl\end{matrix}$$

Violet hexaméthylique. — Chlorure de méthyle. — Dichlorométhylate d'hexaméthylrosaniline.

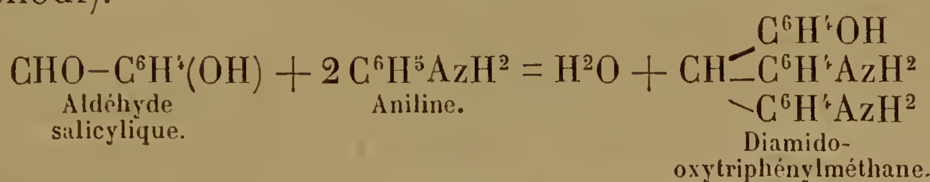
bien qu'il n'ait pas une composition absolument constante. On a employé pour la préparation de ce composé successivement l'iodure de méthyle, puis le nitrate, enfin le chlorure qui est seul employé aujourd'hui. On opère de la façon suivante : on dissout le violet de Paris dans l'alcool méthylique, on y dirige un courant de chlorure de méthyle, et on chauffe cette solution à 100° en autoclave. On distille pour séparer l'alcool méthylique, on dissout le résidu dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis on précipite par le sel marin. Le *vert méthyle* est une belle matière colo-

rante verte dont la teinte ne change pas à la lumière artificielle, ce qui lui a valu son nom de vert lumière. Il est aujourd'hui en grande partie remplacé par le vert malachite.

AMIDOOXYTRIPHÉNYLMÉTHANES.

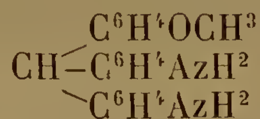
1065. — La paraleucaniline et la p. rosaniline sont des amines dont on peut remplacer les groupes AzH^2 par des oxhydriles. Le remplacement peut être effectué soit partiellement, soit en totalité. Or les corps ainsi obtenus ont conservé leurs propriétés d'être des matières colorantes.

On a préparé le *diamido-oxytriphénylméthane* en condensant l'aldéhyde salicylique avec l'aniline en présence du chlorure de zinc (Renouf).



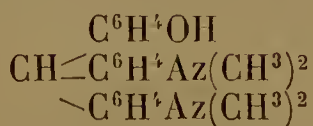
Ce corps cristallise difficilement; il se dépose de sa solution benzénique en petits prismes renfermant une molécule de benzine.

Si, dans la préparation précédente, on remplace l'aldéhyde salicylique par l'aldéhyde anisique, on obtient le diamidométhoxytriphénylméthane :



en cristaux fusibles à 65°.

De même l'aldéhyde salicylique et la diméthylaniline s'unissent en présence de chlorure de zinc en donnant le dérivé tétraméthylé de la première base :



qui forme des aiguilles fusibles à 127°, solubles dans l'alcool, la benzine, les alcalis et les acides. Oxydé par le peroxyde de plomb, il donne une matière colorante verte un peu plus jaune que celle du vert malachite. La substitution d'un oxhydrile en situation ortho dans le vert malachite, n'a donc sensiblement pas modifié sa couleur.

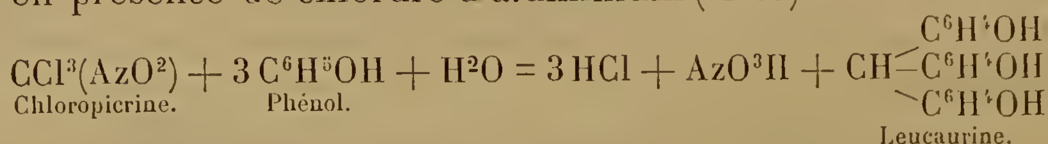
Le composé isomère où l'oxhydrile est en para se prépare d'une

façon toute semblable en substituant l'aldéhyde paroxybenzoïque à l'aldéhyde salicylique.

Le corps obtenu fond à 163°. Par oxydation il donne une matière colorante rouge. Il semble donc nécessaire, pour que l'influence d'un groupe sur la couleur puisse se faire sentir, que ce groupement soit en situation para, par rapport au carbone central.

LEUCAURINE.

1066. — La leucaurine est le trioxytriphénylméthane. Elle prend naissance lorsque l'on chauffe la chloropicrine avec le phénol en présence de chlorure d'aluminium (Elbs).



$$\underset{\text{Chloropicrine.}}{CCl^3(AzO^2)} + \underset{\text{Phénol.}}{3\,C^6H^5OH} + H^2O = 3\,HCl + AzO^3H + \underset{\text{Leucaurine.}}{CH\begin{cases}C^6H^4OH\\ C^6H^4OH\\ C^6H^4OH\end{cases}}$$

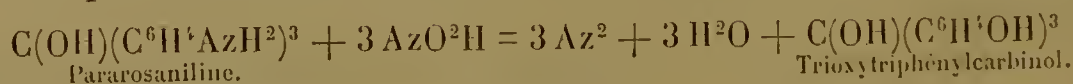
On l'obtient plus aisément par réduction de l'aurine. On dissout celle-ci dans une dissolution faible de potasse, puis on ajoute de la poudre de zinc jusqu'à décoloration, et on précipite par un acide le produit obtenu.

La leucaurine cristallise en prismes incolores, s'altérant à 130° sans fondre. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique, ainsi que dans les alcalis. Cette dernière solution se colore en rouge au contact de l'air, et surtout lorsque l'on y ajoute un oxydant comme le ferricyanure de potassium.

Chauffée avec un excès de chlorure d'acétyle, la leucaurine se convertit en *triacétylleucaurine* $CH(C^6H^4OC^2H^3O)^3$, qui cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 130°. De même le chlorure de benzoyle la transforme en *tribenzoyle leucaurine*, qui se dépose de sa solution benzénique en aiguilles renfermant de la benzine.

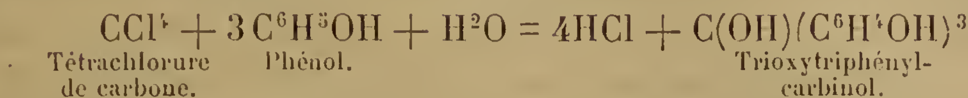
AURINE.

1067. — Le trioxytriphénylcarbinol ou *aurine*, se rencontre dans une matière colorante désignée dans le nom de coralline, qui est un mélange de nombreuses substances. On obtient l'aurine en traitant la pararosaniline par l'acide azoteux et décomposant par la chaleur le dérivé diazoïque qui prend naissance.



$$\underset{\text{Pararosaniline.}}{C(OH)(C^6H^4AzH^2)^3} + 3\,AzO^2H = 3\,Az^2 + 3\,H^2O + \underset{\text{Trioxytriphénylcarbinol.}}{C(OH)(C^6H^4OH)^3}$$

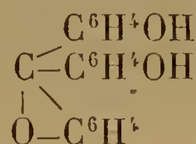
On l'obtient également, par synthèse totale, en traitant le phénol en solution dans le tétrachlorure de carbone par du chlorure de zinc (Friedel) :



$$CCl^4 + 3C^6H^5OH + H^2O = 4HCl + C(OH)(C^6H^4OH)^3$$

Tétrachlorure de carbone. — Phénol. — Trioxytriphénylcarbinol.

Enfin, on peut la retirer de la coralline commerciale, en dissolvant celle-ci dans l'ammoniaque aqueuse, puis ajoutant de l'alcool saturé d'ammoniaque. Il se forme un précipité que l'on filtre, l'on lave à l'alcool; abandonné à l'air, ce composé perd son ammoniaque et laisse l'aurine pure (Schorlemmer et Dale). Elle cristallise en aiguilles rouges à reflets verts, qui perdent de l'eau quand on les chauffe à 110°. Sa composition répond alors à celle d'un anhydride du trioxytriphénylcarbinol :

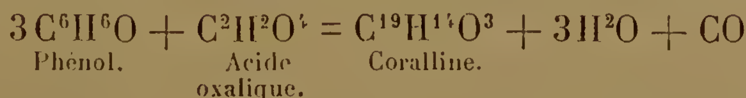


Elle fond à 220°. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique; elle s'unit avec l'ammoniaque en donnant une combinaison soluble dans l'eau $C^{19}H^{14}O^3(AzH^3)^2$ qui cristallise en belles aiguilles rouge foncé, perdant leur ammoniaque par exposition à l'air.

L'aurine s'unit également avec les acides en formant des combinaisons cristallisées et stables. Le *chlorhydrate* $C^{19}H^{16}O^6,HCl$ forme de petits prismes rouges.

CORALLINE.

1068. — La coralline a été découverte par Runge qui la retirait des résidus de la distillation du phénol. Persoz indiqua en 1859 le procédé qui est encore aujourd'hui employé pour sa préparation. On chauffe au bain d'huile entre 140 et 150° 2 parties d'acide sulfurique, 3 parties de phénol et 2 parties d'acide oxalique sec.



$$3C^6H^6O + C^2H^2O^4 = C^{19}H^{14}O^3 + 3H^2O + CO$$

Phénol. — Acide oxalique. — Coralline.

L'opération s'exécute dans une cornue en fer; il distille de l'eau, un peu de phénol, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. Lorsque le dégagement gazeux s'arrête et que la masse commence à se boursoufler, on la verse dans l'eau chaude et on

y dirige un courant de vapeur qui enlève l'excès de phénol. La masse est alors lavée à plusieurs reprises à l'eau bouillante, puis pulvérisée. C'est dans cet état que l'on la trouve dans le commerce.

La coralline n'est pas une substance unique. Comme le phénol que l'on emploie à sa préparation contient des crésylols, elle est formée d'un mélange d'aurine et de ses homologues, principalement d'acide rosolique (voir plus loin). Zulkowski en a retiré, outre ces deux substances : l'*aurine oxydée* $C^{19}H^{16}O^{6}$; l'*acide leucorosolique* $C^{20}H^{18}O^{3}$ et l'*acide pseudorosolique*, masse amorphe qui forme la majeure partie de certaines corallines.

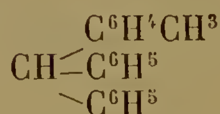
La coralline est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique concentré. Elle se dissout dans les alcalis et les carbonates alcalins avec une belle couleur rouge.

Lorsque l'on chauffe quelque temps à 150° dans un autoclave la coralline avec l'ammoniaque, il se produit une belle matière colorante rouge comme sous le nom de *péonine* ou *coralline rouge*.

De même quand on chauffe la coralline avec l'aniline à 180°, il se produit une belle matière colorante bleue, l'*azuline* insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. L'azuline a été employée dans la teinture de la soie; mais son prix élevé et la nécessité de la dissoudre dans l'alcool l'ont fait abandonner malgré la pureté de sa nuance. Au contraire les corallines jaune et rouge sont encore fréquemment employées en teinture.

MÉTHYLTRIPHÉNYLMÉTHANE.

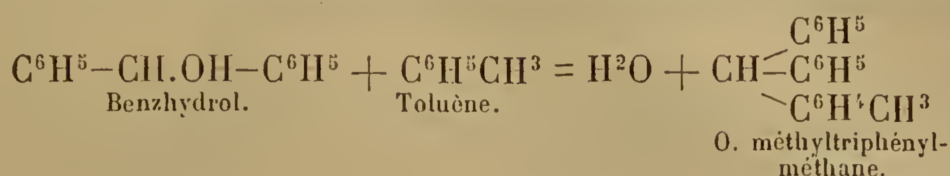
1069. — Les trois méthyltriphénylméthanes théoriquement possibles :



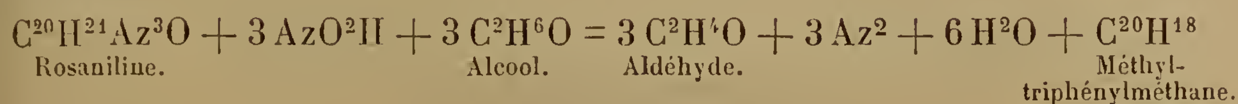
sont connus; mais un seul de ces composés offre des dérivés intéressants, c'est le dérivé ortho, auquel il faut rattacher la rosaniline ordinaire, l'acide rosolique et les diverses phtaléines. Les dérivés de cet hydrocarbure prennent naissance en même temps que ceux du triphénylméthane quand on remplace dans la préparation de ces composés l'aniline ou le phénol par l'o. toluidine ou l'o. crésylol.

L'o. méthyltriphénylméthane se prépare en traitant le benzhy-

drol par l'o. toluène en présence d'anhydride phosphorique.



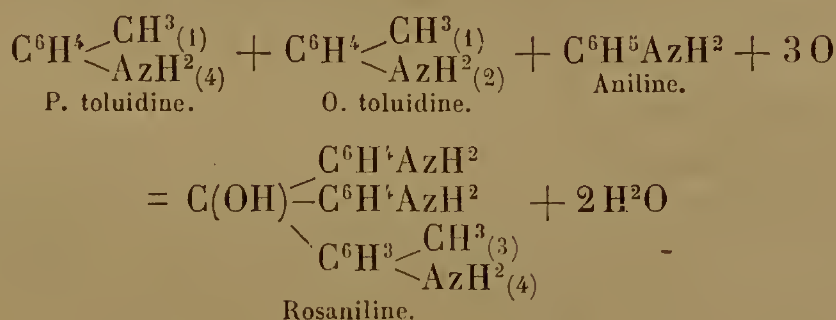
On peut également l'obtenir au moyen de la rosaniline en C^{20}, en la dissolvant dans l'acide sulfurique étendu, ajoutant du nitrite de sodium, puis chauffant le précipité qui se forme avec de l'alcool :



Cet hydrocarbure cristallise en lamelles fusibles à 59°, susceptibles d'être converties en rosaniline ou en acide rosolique de la même façon que le triphénylméthane est transformé en pararosaniline ou en aurine.

ROSANILINE.

1070. — La *rosaniline*, dont le chlorhydrate forme la majeure partie du produit commercial connu sous le nom de fuchsine, s'obtient pure en oxydant au moyen de l'acide arsénique un mélange d'une molécule de p. toluidine, 1 molécule d'o. toluidine et 1 molécule d'aniline :

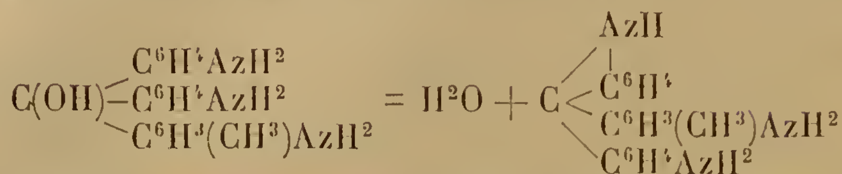


On voit donc que le groupe CH^3 de la p. toluidine devient le carbone central dans la rosaniline, tandis que celui de l'o. toluidine n'est pas modifié.

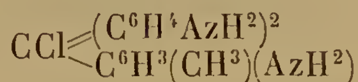
Ce même composé s'obtient par suite d'une transposition moléculaire, quand on oxyde par l'acide arsénique un mélange de 2 molécules d'aniline et d'une molécule de métaxylidine (Rosenstiehl et Gerber).

La rosaniline cristallise en prismes très peu solubles dans l'eau.

solubles en rouge dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Lorsque l'on la chauffe, elle perd 1 molécule d'eau.



Elle s'unit avec les acides en formant des composés que l'on peut envisager comme les sels de cet anhydride ; ainsi les chlorhydrates ne sont pas oxygénés. Il paraît cependant plus vraisemblable que ces sels doivent être considérés comme des éthers ; ainsi le chlorhydrate de rosaniline aurait pour formule :



Outre ces sels neutres, la rosaniline peut former des sels triacides, ainsi on connaît un chlorhydrate ayant pour formule $C^{20}H^{19}Az^3,3HCl$; toutefois ces sels sont peu stables et se dissocient facilement en régénérant le sel neutre.

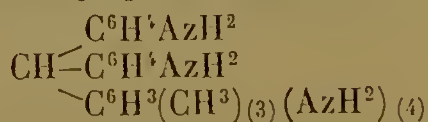
Lorsque l'on chauffe la rosaniline avec de l'eau à 270°, elle est décomposée et on obtient de l'aniline et un dérivé oxygéné de l'homobenzophénone (Liebermann).



Le *chlorhydrate de rosaniline* $C^{20}H^{19}Az^3,HCl$ forme des prismes orthorhombiques verts dorés quand ils sont solides, mais donnant une solution rouge cramoisi. Ils forment la majeure partie de la *fuchsine* commerciale. Ils sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Le *sulfate de rosaniline* $(C^{20}H^{19}Az^3)^2SO^4H^2$ forme des cristaux verts, insolubles dans l'eau. La rosaniline se dissout également dans l'acide sulfureux ; la liqueur renferme alors, outre le sulfite de rosaniline, un sel de leucaniline. Cette solution, devenue incolore, se colore en bleu ou en violet sous l'action des aldéhydes ; elle constitue donc un bon réactif de cette classe de composés (H. Schiff).

LEUCANILINE.

1071. — La *m. méthyl p. leucaniline :*



prend naissance dans la réduction de la rosaniline ordinaire au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique (Hofmann). C'est une base énergique, insoluble dans l'eau et l'éther, très soluble dans l'alcool, fusible vers 139° en un liquide rouge. Chose singulière, elle ne donne pas de sel monoacide comme la rosaniline dont elle dérive, mais seulement un sel triacide. Les oxydants la convertissent de nouveau en rosaniline.

La leucaniline se combine à l'ébullition avec l'anhydride acétique. La *triacétylleucaniline* $C^{29}H^{18}Az^{3}(C^{2}H^{3}O)^{3}$ cristallise en aiguilles fusibles à 168°. Lorsque l'on fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution chlorhydrique de leucaniline, la solution devient vert foncé, puis rouge clair. L'alcool éthéré précipite alors le chlorure du composé diazoïque. Ce corps, par ébullition avec l'alcool, régénère le méthyltriphénylméthane.

FUCHSINE.

1072. — Les premières tentatives d'application industrielle des matières colorantes rouges obtenues par oxydation de l'aniline ont été faites en 1859 par Verguin. Il chauffait l'aniline avec du chlorure stannique jusqu'à ce que la masse fût d'un beau rouge foncé, puis il la dissolvait dans l'eau, filtrait et précipitait la matière colorante par le sel.

Deux procédés se partagent aujourd'hui la fabrication de la fuchsine. Tous deux emploient des mélanges d'aniline, d'ortho et de paratoluidine; ils ne diffèrent que par la nature de l'oxydant employé. Dans l'ancien procédé, c'est l'acide arsénique. Dans le procédé Coupier, c'est la nitrobenzine. Le procédé à l'acide arsénique donne des rendements un peu plus élevés en fuchsine; mais le procédé Coupier donne beaucoup de sous-produits dont on peut tirer parti; de plus il a l'avantage de faire disparaître l'acide arsénique, dont l'emploi a donné lieu à de nombreux accidents.

La fabrication de la fuchsine à l'acide arsénique s'effectue dans de grandes chaudières en fonte, chauffées à feu nu et munies d'un agitateur qui tourne sans cesse. On y introduit 700 kilogs d'acide arsénique, 300 kilogs d'aniline pour rouge et 200 kilogs d'*échappés*, puis on distille. Lorsqu'il est passé environ 400 litres, l'opération est terminée; on sort la matière pâteuse contenue dans la

chaudière; elle se prend en une masse dure que l'on pulvérise finement à la meule.

Cette matière se dissout difficilement dans l'eau. On l'épuise en l'introduisant dans une chaudière A, où on peut la chauffer à 145° avec de l'eau sous une pression de cinq atmosphères. Le liquide

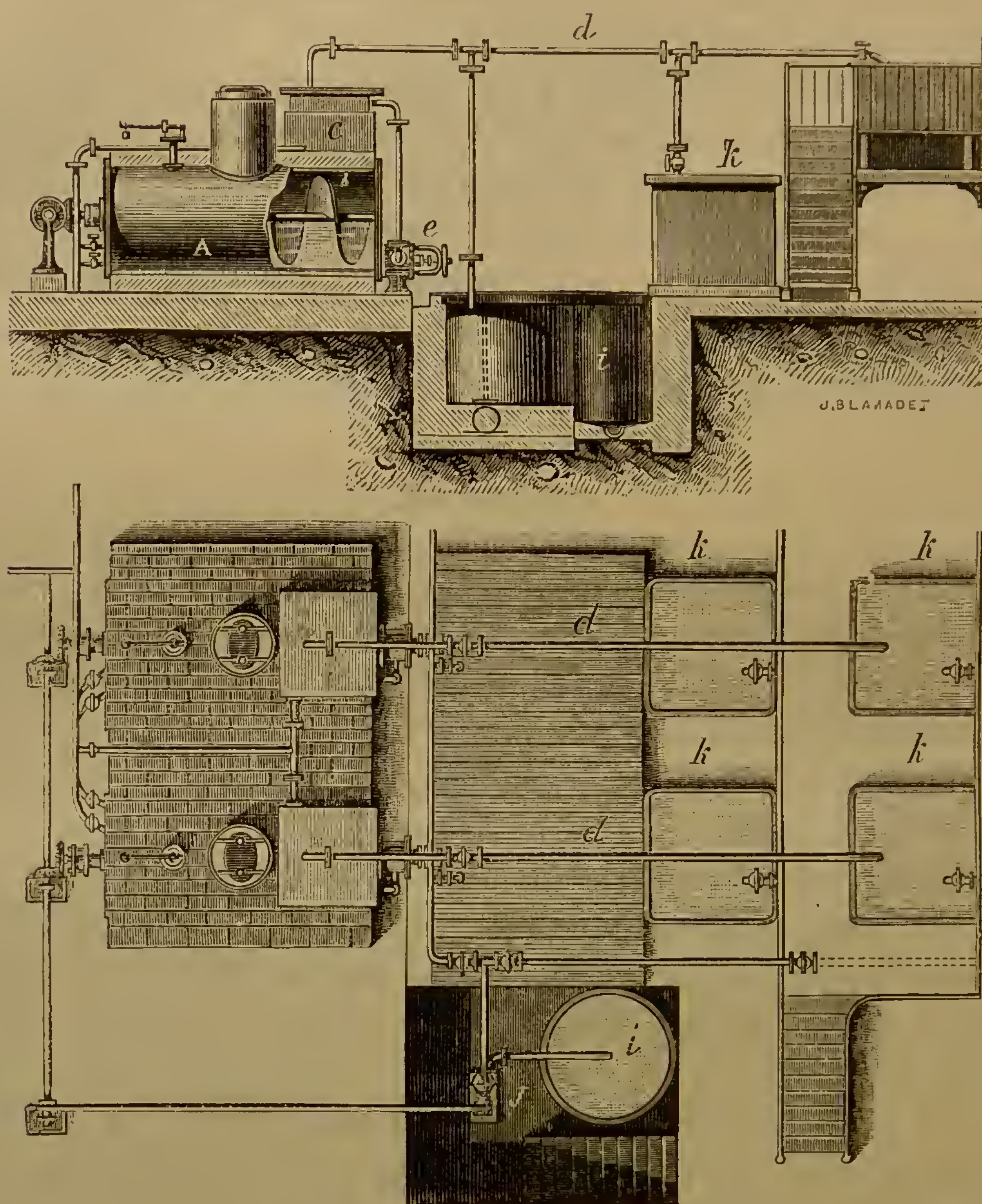


Fig. 88.

est ensuite filtré à travers une couche de sable C, qui retient une matière résineuse et un peu d'arsénite de rosaniline, puis on la dirige dans des bacs I, où il se dépose des arséniates de mauvaniline et de rosaniline, puis on la décante dans les bacs K, où on l'additionne de sel marin en poudre. Il s'effectue une double décomposition, et il se précipite du chlorhydrate de rosaniline ou *fuchsine*, insoluble dans une solution concentrée de sel marin.

On le recueille et on le fait de nouveau cristalliser dans l'eau.

Les eaux mères qui ont laissé cristalliser la fuchsine en renferment encore une certaine quantité; elles contiennent en outre une matière colorante jaune, la chrysaniline, ainsi que tout l'arsenic qui y est à l'état d'arsénite et d'arséniate sodiques. On les traite par le carbonate de sodium; on recueille le précipité, on le lave, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on précipite par le sel. La matière colorante ainsi obtenue est désignée sous le nom de *cerise;* puis on traite les eaux mères qui l'ont laissé déposer en vue d'en retirer l'arsenic.

Quant aux *échappés* qui ont distillé pendant la préparation de la fuchsine, on les additionne de sel; on décante la couche huileuse qui surnage et on la rectifie. Elle sert dans une nouvelle préparation de fuchsine.

Le procédé Coupier consiste à chauffer pendant cinq heures à 180° : 38 kilogr. d'aniline pour rouge, 20 kilogr. de nitrobenzine, 20 kilogr. d'acide chlorhydrique et 2 kilogr. de tournure de fer que l'on introduit par petites portions. La nitrobenzine sert d'oxydant; le fer et l'acide chlorhydrique donnent du chlorure de fer qui détermine la condensation. Aussi est-il préférable de remplacer le fer par du chlorure double d'aluminium et de fer, qui permet mieux de régler la réaction.

La fuchsine est de toutes les matières colorantes artificielles celle qui présente la plus grande importance; elle est beaucoup utilisée par elle-même, et sert de plus à produire des bleus, des verts et des violets.

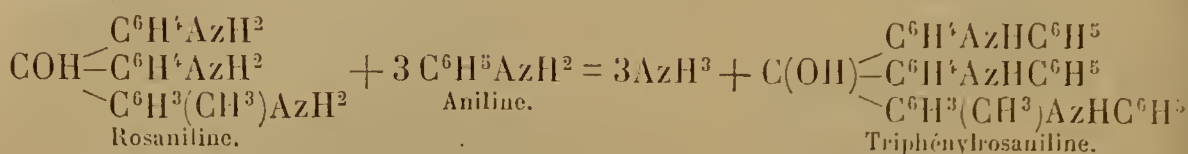
On peut rechercher la fuchsine de la façon suivante : la solution où on veut la retrouver, est additionnée d'eau de baryte, puis épuisée à l'éther acétique. Celui-ci est additionné de quelques gouttes d'acide acétique, puis évaporé en présence d'une floche de soie qui se colore en rouge. Cette coloration ne doit pas disparaître par ébullition dans un bain de savon.

On emploie aussi beaucoup en teinture les dérivés sulfoconjugués de la fuchsine, que l'on obtient en dissolvant la rosaniline dans quatre fois son poids d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride, et chauffant entre 120 et 170°. La masse est épuisée par l'eau, saturée par la chaux, décantée pour séparer le sulfate de calcium insoluble, puis convertie en sel de sodium par addition de carbonate de sodium. Ce composé offre sur la fuchsine

l'avantage de teindre aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline.

BLEU DE LYON.

1073. — Lorsque l'on chauffe la rosaniline avec un excès d'aniline, on obtient une belle matière colorante bleue, la triphénylrosaniline, désignée sous le nom de *bleu de Lyon* (Ch. Girard et de Laire).



$$\mathrm{COH}\begin{cases}C^6H^4AzH^2\\C^6H^4AzH^2\\C^6H^3(CH^3)AzH^2\end{cases} + 3\,C^6H^5AzH^2 = 3AzH^3 + C(OH)\begin{cases}C^6H^4AzHC^6H^5\\C^6H^4AzHC^6H^5\\C^6H^3(CH^3)AzHC^6H^5\end{cases}$$

Rosaniline. Aniline. Triphénylrosaniline.

La préparation industrielle de cette matière colorante s'effectue de la façon suivante : on introduit dans une cornue en fonte émaillée munie d'un agitateur, 25 kilogr. de rosaniline cristallisée, 125 kilogr. d'aniline et 3 kilogr. d'acide benzoïque, puis on chauffe au bain d'huile à 180°. Une partie de l'aniline distille, l'autre s'unit avec la rosaniline pour donner le bleu. La masse qui reste dans la cornue est traitée par l'acide chlorhydrique, qui dissout l'excès d'aniline. Si la teinte du bleu n'est pas convenable, on le purifie en le dissolvant dans l'aniline et le précipitant par l'acide chlorhydrique aqueux. Le bleu de Lyon est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'aniline. L'acide sulfureux est sans action sur lui ; il est au contraire détruit par le chlore.

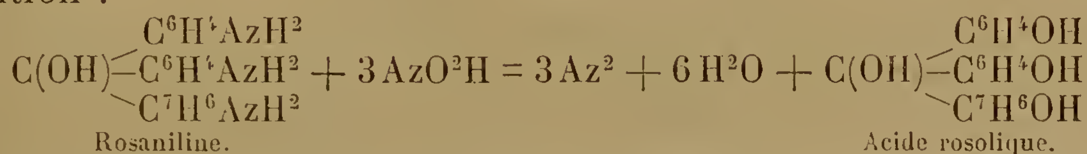
Le bleu de Lyon est insoluble dans l'eau et par conséquent ne peut être employé commodément en teinture. On le remplace par les sels sodiques de ses dérivés sulfoconjugués, qui sont connus sous le nom de *bleus solubles* ou *bleus Nicholson*. On prépare le dérivé monosulfoconjugué, fréquemment désigné sous le nom de bleu alcalin, en dissolvant le bleu de Lyon, purifié par cristallisation dans l'alcool, dans 4 parties d'acide sulfurique ordinaire et chauffant vers 40°. Une fois la dissolution complète, on ajoute encore 3 volumes d'acide, puis on précipite avec 10 fois son volume d'eau ; on sépare le précipité au filtre-presse, on dissout le précipité humide dans la quantité de soude exactement nécessaire, puis on évapore la solution dans un courant d'air chauffé à 50°.

On emploie également en teinture les acides disulfo et trisulfoconjugués du bleu de Lyon, que l'on prépare d'une façon analogue, mais en employant l'acide sulfurique fumant. L'acide monosulfoconjugué est insoluble dans l'eau ; son sel de sodium est soluble,

et se colore en brun foncé par addition d'un alcali. L'acide disulfoconjugué est soluble dans l'eau pure et est précipité par addition d'acide sulfurique. Les alcalis le colorent en jaune. L'acide trisulfoconjugué est soluble dans l'eau pure et n'en est pas précipité par addition d'acide sulfurique. Par addition d'un alcali, la solution devient incolore.

ACIDE ROSOLIQUE.

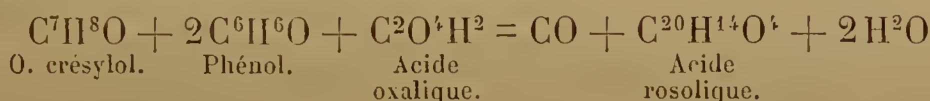
1074. — L'acide rosolique est à l'aurine ce que la rosaniline ordinaire est à la pararosaniline. Ainsi Caro et Wanklin ont pu le préparer en dissolvant la rosaniline dans l'acide chlorhydrique étendu, ajoutant du nitrite de sodium et faisant bouillir la solution :



$$C(OH)\begin{cases} C^6H^4AzH^2 \\ C^6H^4AzH^2 \\ C^7H^6AzH^2 \end{cases} + 3\,AzO^2H = 3\,Az^2 + 6\,H^2O + C(OH)\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^7H^6OH \end{cases}$$

Rosaniline. Acide rosolique.

On l'obtient plus aisément en traitant par l'acide oxalique l'o. crésylol, mélangé avec 2 fois son poids de phénol, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique :



$$\underset{\text{O. crésylol.}}{C^7H^8O} + \underset{\text{Phénol.}}{2\,C^6H^6O} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} = CO + \underset{\text{Acide rosolique.}}{C^{20}H^{14}O^4} + 2\,H^2O$$

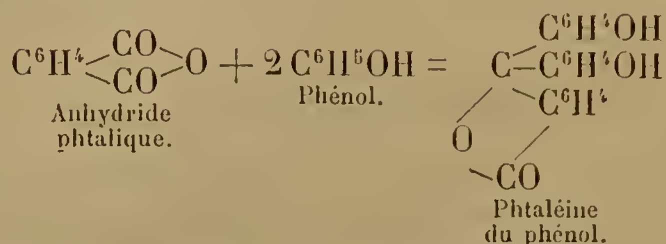
Aussi le rencontre-t-on dans la coralline commerciale mélangé à l'aurine et en quantité d'autant plus grande que le point de fusion du phénol employé à cette préparation était situé plus bas.

L'acide rosolique se dépose de sa solution alcoolique en prismes rouges très solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid, l'éther, l'acide acétique, insolubles dans l'eau et la benzine. Il se dissout un peu dans les acides, facilement dans les alcalis; cette solution brunit en absorbant l'oxygène de l'air. Il se dissout également bien dans les bisulfites alcalins, et on utilise souvent cette propriété pour le purifier. Cet acide ne fond pas encore à 260° ; il se décompose alors en donnant de l'eau et du phénol.

Lorsque l'on réduit l'acide rosolique en solution alcaline au moyen de la poudre de zinc, il se forme de l'acide *leucorosolique* $C^{20}H^{18}O^3$, que l'on précipite par l'acide chlorhydrique. Il cristallise en aiguilles incolores très solubles dans l'alcool et l'éther. Il se dissout dans les alcalis, et la solution régénère l'acide rosolique par l'action des oxydants.

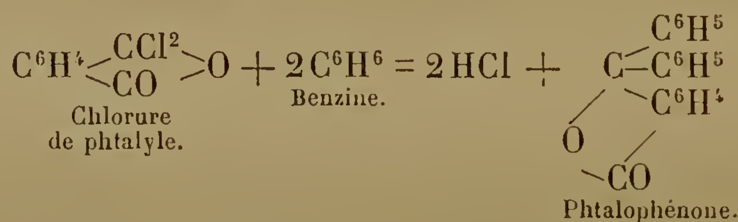
PHTALÉINES.

1075. — Bæyer obtint, en faisant réagir l'anhydride phtalique sur divers phénols, de belles matières colorantes qui sont des dérivés du méthyltriphénylméthane :

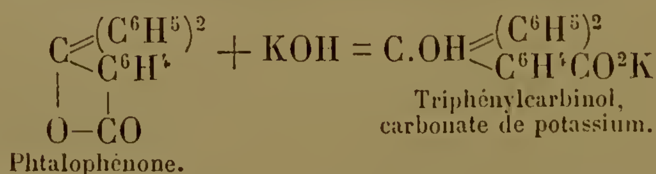


Ces composés peuvent s'hydrater en donnant naissance à des composés acides qui précipitent de nouveau les phtaléines par addition d'un acide; mais ils fixent l'hydrogène naissant en donnant les *phtalines* que l'on peut envisager comme les leucodérivés des phtaléines. Or ces phtalines perdent facilement une molécule d'eau en donnant le *phtalidines* qui paraissent se rattacher aux anthracènes substitués.

La phtaléine de la benzine, ou *phtalophénone* prend naissance lorsque l'on fait agir le chlorure de phtalyle sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) :

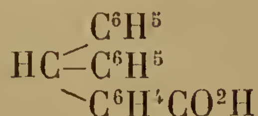


On chasse ensuite l'excès de benzine par distillation dans un courant de vapeur d'eau, on reprend le résidu par la soude et on fait cristalliser dans l'alcool la partie insoluble. La phtalophénone cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 112°, solubles dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune qui devient violette lorsque l'on chauffe. L'azotite de potassium l'oxyde et la convertit en phtaléine du phénol. La potasse alcoolique la transforme à l'ébullition en un acide triphénylcarbinol carbonique :



Cet acide est peu stable ; lorsque l'on le précipite de ses sels, il

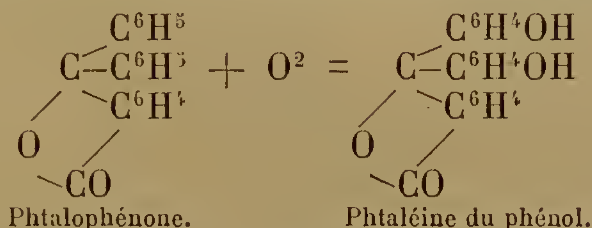
perd de l'eau et régénère la phtalophénone. Réduit par la poudre de zinc, il donne l'*acide triphénylméthane carbonique* :



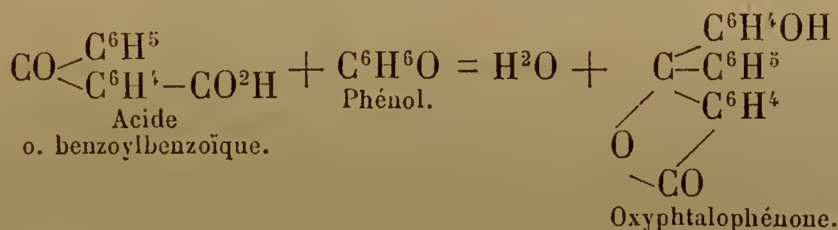
qui cristallise en grandes aiguilles solubles dans l'alcool, fusibles à 155°.

PHTALÉINES DU PHÉNOL.

1076. — La phtalophénone est oxydée par l'acide azoteux avec formation de phtaléine du phénol ou dioxyphtalophénone :

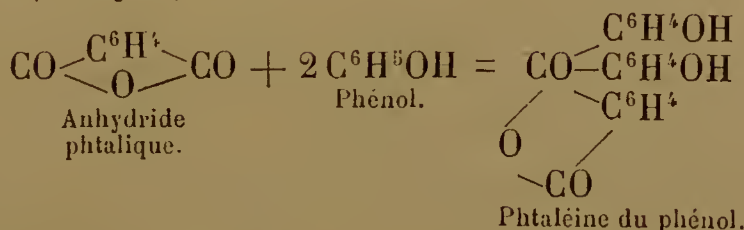


Mais on ne peut obtenir ainsi le dérivé mono-oxhydrilé. On y arrive cependant en chauffant avec du chlorure d'étain un mélange de phénol et d'acide o. benzoylbenzoïque (V. Pechmann) :



Ce composé cristallise en lamelles incolores fusibles à 155°, insolubles dans l'eau et la ligroïne, solubles dans les autres dissolvants. Son dérivé acétylé $C^{20}H^{13}O^3(C^2H^3O)$ fond à 135°.

La phtaléine du phénol se prépare en dissolvant 250 grammes d'anhydride phtalique dans 200 grammes d'acide sulfurique concentré, ajoutant 500 grammes de phénol, et chauffant le tout 10 heures à 120° (Baeyer) :



On épuise ensuite la masse à l'eau bouillante pour enlever l'excès de phénol et l'acide sulfurique, puis on dissout la phtaléine dans une solution étendue et chaude de soude caustique, et on précipite la solution par l'acide acétique.

La phtaléine cristallise en prismes tricliniques incolores, fusibles à 250°. Elle est très soluble dans l'alcool et l'acide acétique, très peu soluble dans l'eau. Les alcalis dissolvent facilement la phtaléine en donnant une solution rouge violacé ; les acides détruisent cette coloration. Cette propriété fait fréquemment employer la phtaléine comme indicateur dans les dosages acidimétriques.

Lorsque l'on traite la phtaléine par le perchlorure de phosphore, on obtient un chlorure $C(C^6H^4CO^2)(C^6H^4Cl)^2$ fusible à 155°.

Dans la préparation de la phtaléine du phénol, on obtient une portion insoluble dans les alcalis, qui est constituée par l'anhydride de cette phtaléine :

$$\begin{array}{l} \quad\; C^6H^4 \!>\! O \\ C \!\leq\! C^6H^4 \\ / \quad \diagdown C^6H^4 \\ O \quad\; / \\ \;\diagdown CO \end{array}$$

Ce corps forme des aiguilles incolores fusibles à 173-175°. Il n'est pas hydraté même par la potasse alcoolique.

PHTALINES DU PHÉNOL.

1077. — Nous avons vu que les phtalines sont les leucodérivés des phtaléines. On prépare l'*acide oxytriphénylméthane carbonique* en dissolvant l'oxyphtalophénone dans la soude caustique, et ajoutant de la poudre de zinc jusqu'à ce que la masse soit décolorée. On ajoute alors de l'eau, on précipite par l'acide sulfurique, et on fait cristalliser dans l'alcool :

$$\begin{array}{l} \quad C^6H^4OH \\ C \!\leq\! C^6H^5 \\ / \quad \diagdown C^6H^4 \\ O \quad\; / \\ \;\diagdown CO \end{array} + H^2 = CH \!\leq\! \begin{array}{l} C^6H^4OH \\ C^6H^5 \\ C^6H^4-CO^2H \end{array}$$

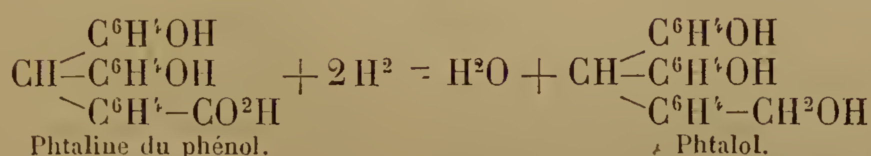
Oxyphtalophénone. — Acide oxytriphénylméthane carbonique.

Ce composé cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 210°, solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Il se dissout aisément dans les alcalis en donnant des solutions incolores qui régénèrent l'oxyphtalophénone en absorbant l'oxygène de l'air. Chauffé avec l'acide sulfurique, il se convertit en monoxyphénylanthranol.

$$CH \!\leq\! \begin{array}{l} C^6H^4OH \\ C^6H^5 \\ C^6H^4-CO^2H \end{array} = H^2O + C(C^6H^4OH) \!<\! \begin{array}{l} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{array} \!>\! C.OH$$

Acide oxytriphénylméthane carbonique. — Oxyphénylanthranol.

La *phtaline du phénol*, ou acide dioxytriphénylméthane carbonique, se prépare de même en dissolvant la phtaléine dans la soude concentrée, faisant bouillir une demi-heure avec de la poudre de zinc, étendant d'eau et précipitant à chaud par l'acide chlorhydrique dilué. Après refroidissement, on lave le précipité à l'eau et on le fait recristalliser dans l'alcool. La phtaline du phénol forme de petites aiguilles fusibles à 225° ; les oxydants la convertissent de nouveau en phtaléine. L'amalgame de sodium en solution acide le réduit à l'état de *phtalol* :

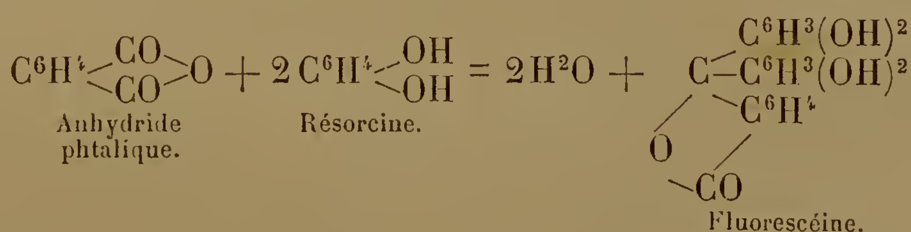


Celui-ci forme des cristaux prismatiques fusibles à 190°, peu solubles dans l'eau chaude et la benzine, très solubles dans l'alcool et l'éther. L'anhydride acétique le convertit en triacétylphtalol $C^{20}H^{15}O^3(C^2H^3O)^3$, fusible à 40°.

FLUORESCÉINE.

1078. — La plus importante des phtaléines au point de vue industriel est la phtaléine de la résorcine ou *fluorescéine*, qui a reçu d'importantes applications industrielles, soit par elle-même, soit comme matière première de son dérivé tétrabromé, l'*éosine*.

La fluorescéine a été découverte par Bæyer dans l'action de l'anhydride phtalique sur la résorcine :



On chauffe dans des cornues plates un mélange de 100 kilogrammes d'anhydride phtalique et de 150 kilogrammes de résorcine, et on maintient la température à 195°-200° pendant 12 heures. La masse s'épaissit peu à peu, et finit par se solidifier. On la broie avec l'eau bouillante, puis on l'épuise par 3 parties d'alcool bouillant. Le résidu constitue la fluorescéine industrielle.

Pour l'avoir parfaitement pure, on la fait bouillir avec un excès d'anhydride acétique, puis, après refroidissement, on précipite par l'alcool la fluorescéine diacétique que l'on purifie par cristal-

lisations dans l'acétone, et que l'on saponifie par ébullition avec la potasse alcoolique.

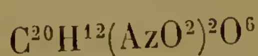
La fluorescéine se dépose de sa solution dans l'alcool méthylique en belles aiguilles rouges, se décomposant sans fondre. Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool, mais se dissout aisément dans les alcalis. Elle possède une belle fluorescence verte qui est caractéristique de ce composé. Séchée à 100°, elle perd une molécule d'eau et répond à la formule $C^{20}H^{12}O^{5}$. Cet anhydride est plus stable que son hydrate.

Lorsque l'on dissout la fluorescéine dans un alcali et que l'on précipite sa solution par un acide, il se précipite des flocons jaunes formés par un hydrate $C^{20}H^{12}O^{5},H^{2}O$ qui se déshydrate peu à peu, même en présence d'un excès d'eau, en repassant à l'état de fluorescéine.

Ce composé renferme 2 oxhydriles phénoliques; aussi il donne naissance à des éthers diacides. Ces éthers se préparent par l'action des anhydrides ou des chlorures acides sur la fluorescéine et cristallisation dans l'alcool du produit de la réaction. La *diacétylfluorescéine* forme des aiguilles blanches fusibles à 200°, solubles dans l'alcool et l'esprit de bois bouillants, insolubles dans la soude, ce qui montre que ce composé ne contient pas d'autre oxhydrile. La *dibenzoylfluorescéine* $C^{20}H^{10}O^{3}(OC^{7}H^{5}O)^{2}$ fond à 215°.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE LA FLUORESCÉINE.

1079. — La fluorescéine donne des produits de substitution qui sont di ou tétrasubstitués. Ainsi, en la dissolvant dans l'acide azotique fumant, puis précipitant par l'eau, on obtient un mélange de dinitro et de tétranitrofluorescéines que l'on sépare par cristallisations dans l'eau bouillante. La *dinitrofluorescéine* forme une masse jaune, amorphe, soluble en rouge brun dans les alcalis. Au bout de quelque temps, la solution devient bleue; les acides en précipitent une poudre jaune clair, soluble en bleu dans les alcalis, qui est l'hydrate :

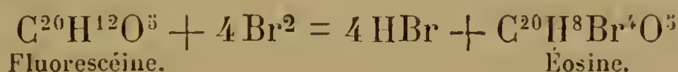


$$C^{20}H^{12}(AzO^{2})^{2}O^{6}$$

Il est soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool qui le laisse déposer cristallisé. La *tétranitrofluorescéine* $C^{20}H^{8}(AzO^{2})^{4}O^{5}$ forme des prismes d'un jaune clair, solubles en rouge dans l'eau bouillante et teignant la laine en orangé. Son dérivé diacétylique est incolore.

Le chlore détruit la fluorescéine sans donner de produits de substitution. On connaît toutefois les chlorofluorescéines obtenues en traitant la résorcine par l'anhydride dichloro ou tétrachlorophtalique.

Le brome réagit énergiquement sur la fluorescéine en donnant son dérivé tétrabromé, l'éosine :



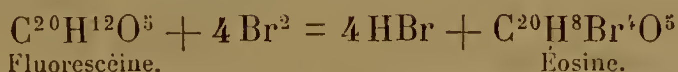
$$\underset{\text{Fluorescéine.}}{C^{20}H^{12}O^{5}} + 4\,Br^{2} = 4\,HBr + \underset{\text{Éosine.}}{C^{20}H^{8}Br^{4}O^{5}}$$

Ce composé est le produit principal, et nous le décrivons plus loin; il est accompagné de monobromo et de dibromofluorescéines. La *bromofluorescéine* $C^{20}H^{11}BrO^{5}$ est incristallisable; elle est soluble dans l'alcool et l'acide acétique, insoluble dans la benzine et le chloroforme. Le dérivé dibromé, $C^{20}H^{10}Br^{2}O^{5}$ forme des aiguilles brunes, possédant un éclat vert foncé, fusibles à 260°.

L'iode réagit également sur la fluorescéine en donnant un dérivé tétrasubstitué.

ÉOSINE.

1080. — L'*éosine* ou *tétrabromofluorescéine* a pris une très grande importance comme matière colorante. On l'obtient en mélangeant la fluorescéine avec de l'alcool et ajoutant peu à peu la quantité théorique de brome :



$$\underset{\text{Fluorescéine.}}{C^{20}H^{12}O^{5}} + 4\,Br^{2} = 4\,HBr + \underset{\text{Éosine.}}{C^{20}H^{8}Br^{4}O^{5}}$$

On voit que de cette façon la moitié du brome est perdue et passe à l'état d'acide bromhydrique. On peut l'éviter par l'emploi d'un oxydant, et on opère de la façon suivante : on introduit dans un alambic en fonte émaillée munie d'un réfrigérant ascendant: la fluorescéine, l'alcool et le chlorate de potassium, puis on introduit peu à peu le brome et on chauffe au bain-marie. Par refroidissement l'éosine se dépose. La précipitation par l'eau des eaux mères alcooliques en laisse déposer une nouvelle quantité, mais donnant une teinte plus jaune à la teinture. On obtient également une éosine à nuance jaune en exécutant la bromuration en liqueur aqueuse.

L'éosine cristallise difficilement; ses solutions alcooliques abandonnent des cristaux d'un alcoolate $C^{20}H^{8}Br^{4}O^{5}$, $C^{2}H^{6}O$; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les alcalis. Ces dernières combinaisons sont stables; ainsi elle n'est qu'imparfaite-

ment précipitée de ses solutions par l'acide acétique. La solution potassique laisse déposer par concentration de petits prismes tricliniques d'éosinate de potassium $C^{20}H^6Br^4O^5K^2, 5H^2O$ très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. La solution est dichroïque. Elle est jaune par transmission et rouge par réflexion; elle précipite presque toutes les solutions métalliques.

On connaît deux monoéthyléosines, ce qui fait supposer que les atomes de brome ne sont pas placés d'une façon symétrique dans ce composé. L'*éthyléosine rouge* ou *primerose* s'obtient en chauffant à l'ébullition un mélange de 5 parties d'alcool et 9 parties d'acide sulfurique concentré. Le produit de la réaction est versé dans un grand excès d'eau, filtré, puis mis à bouillir avec une lessive étendue de carbonate de potassium; la primerose reste insoluble. Elle se dissout aisément dans l'alcool, d'où elle se dépose en aiguilles rouges à éclat métallique, se dissolvant dans les alcalis en formant un sel soluble qui est employé en teinture comme l'éosine; toutefois sa nuance est plus vive et plus solide.

L'éthyléosine incolore, s'obtient en même temps que la diéthyléosine en chauffant à 100° l'éosinate de potassium avec de l'iodure d'éthyle et de l'alcool. Par refroidissement la diéthyléosine cristallise, tandis que le dérivé monoéthylique reste dans les eaux mères. Celui-ci cristallise en aiguilles jaunâtres peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans l'acide acétique. Sa solution dans les alcalis est incolore. La *diéthyléosine* $C^{20}H^6Br^4O^3(OC^2H^5)^2$ forme de beaux rhomboèdres rouges, solubles en rouge dans le chloroforme et l'acide acétique, insolubles dans les alcalis.

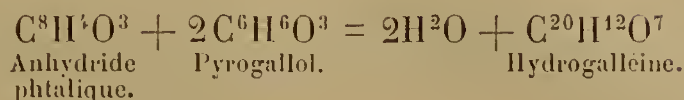
On désigne sous le nom de *phloxine* une éosine dichlorée que l'on obtient en traitant l'acide p. dichlorophtalique par la résorcine et traitant par le brome la dichlorofluorescéine qui prend naissance.

L'iode peut remplacer le brome dans la préparation des éosines; aussi la tétraïodofluorescéine est une matière verte désignée sous le nom d'*érythrosine;* la tétraïododichlorofluorescéine est le *rose bengale*.

GALLÉINE.

1081. — Parmi les très nombreuses phtaléines qui ont été décrites, une seule autre a suffisamment d'intérêt pour que nous nous y arrêtions; c'est la phtaléine du *pyrogallol* ou *hydrogalléine* (Buchka).

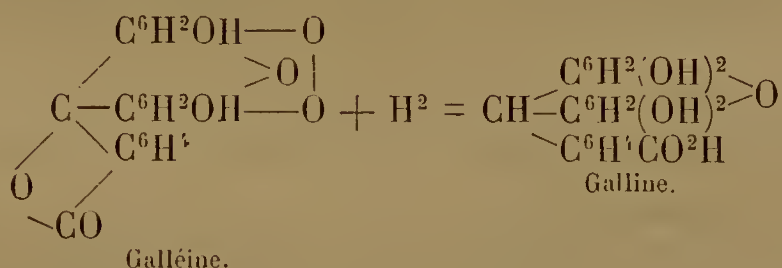
L'hydrogalléine se forme en petite quantité dans l'action de l'anhydride phtalique sur le pyrogallol :


$$C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O^3 = 2H^2O + C^{20}H^{12}O^7$$
Anhydride phtalique. Pyrogallol. Hydrogalléine.

Mais le produit principal est toujours la galléine $C^{20}H^{10}O^7$ qui est son produit d'oxydation. On obtient plus aisément l'hydrogalléine en dissolvant la galléine dans la soude étendue et agitant la solution avec la poudre de zinc jusqu'à décoloration. La solution, acidulée par l'acide sulfurique abandonne à l'éther l'hydrogalléine qui cristallise en prismes très solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine et les alcalis. Ces solutions sont incolores, et bleuissent en absorbant l'oxygène de l'air.

Son produit d'oxydation, la *galléine*, est, comme nous l'avons dit, le produit principal de l'action de l'anhydride phtalique sur le pyrogallol. La masse refroidie, dissoute dans l'alcool et additionnée d'eau, laisse précipiter la galléine. Elle forme de petits cristaux d'un brun rouge, à reflets métalliques, un peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et l'éther en rouge, solubles dans les alcalis d'abord en rouge, puis passant au violet, puis au bleu par l'action d'un excès d'alcali.

Lorsque l'on chauffe pendant longtemps sa solution ammoniacale avec la poudre de zinc, elle se convertit en *galline* :



Galléine. Galline.

ou acide hexaoxytriphénylméthane-carbonique. Elle forme de fines aiguilles assez solubles dans l'eau, se colorant en rose au contact de l'air. Son dérivé tétracétylé fond à 220°.

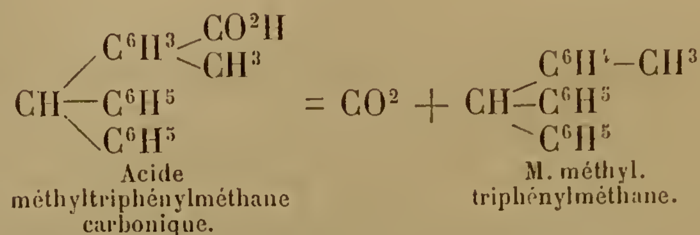
L'acide sulfurique concentré convertit à 200° la galléine en *céruléine* $C^{20}H^{10}O^7$.

MÉTHYLTRIPHÉNYLMÉTHANES.

1082. — Outre l'o. méthyltriphénylméthane, auquel se rattachent tous les composés que nous venons de décrire, on connaît le

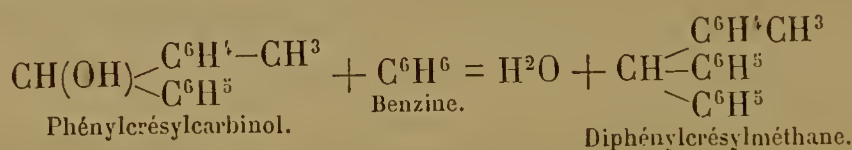
dérivé méta et le dérivé para, ainsi qu'un certain nombre de composés diméthylés.

Le m. méthyltriphénylméthane s'obtient par distillation sèche du sel de baryum de l'acide méthyltriphénylméthane carbonique :



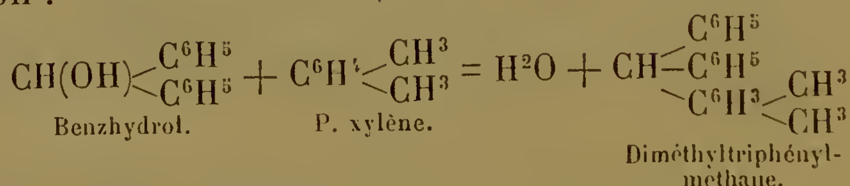
Le sublimé qui se produit est purifié par cristallisations dans l'alcool. Il forme des lamelles incolores, fusibles à 62°, bouillant au-dessus de 360°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique. Ses dissolutions étendues offrent une belle fluorescence et même une phosphorescence bleues. Il se dissout dans l'acide azotique fumant, et la réduction du dérivé nitré qui se forme, donne une base isomérique avec la fuchsine et présentant une belle coloration rouge.

Le dérivé para a été obtenu en traitant le phénylcrésylcarbinol par l'anhydride phosphorique et la benzine :



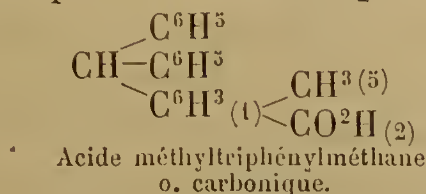
Cet hydrocarbure cristallise en prismes fusibles à 71°, bouillant au-dessus de 360°, insolubles dans l'eau et le pétrole, solubles dans les autres dissolvants.

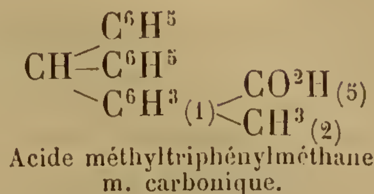
Le *p. diméthyltriphénylméthane* $CH(C^6H^5)^2 C^6H^3 (CH^3)^2$ a été obtenu en dissolvant le benzhydrol dans un un excès de p. xylène, ajoutant de l'anhydride phosphorique et chauffant 4 heures à l'ébullition :



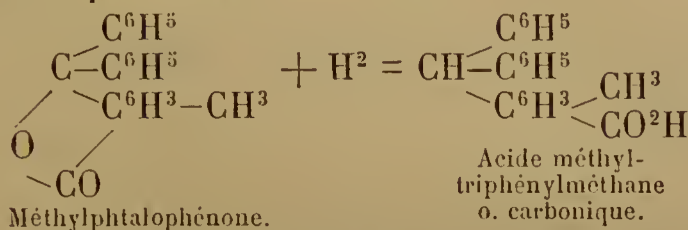
On rectifie et on purifie par cristallisations la portion qui passe au-dessus de 360°. Il cristallise en prismes fusibles à 92°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. L'oxydation par l'acide chromique

le convertit en deux acides différents suivant que l'un ou l'autre des groupes CH^3 est attaqué.


Acide méthyltriphénylméthane o. carbonique.


Acide méthyltriphénylméthane m. carbonique.

Le premier de ces acides s'obtient plus aisément par réduction de la méthylphtalophénone.


Méthylphtalophénone. Acide méthyl-triphénylméthane o. carbonique.

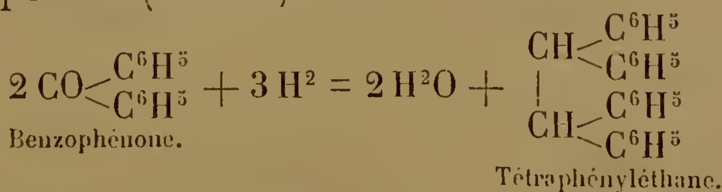
Il cristallise en tables fusibles à 217°, distillant à température élevée. L'oxydation le convertit de nouveau en méthylphtalophénone.

L'*acide méthyltriphénylméthane m. carbonique*, que l'on peut séparer du précédent grâce à sa moindre solubilité dans l'acide acétique, fond à 250° en perdant de l'eau et en donnant un produit de condensation amorphe. Ses sels sont généralement peu solubles dans l'eau.

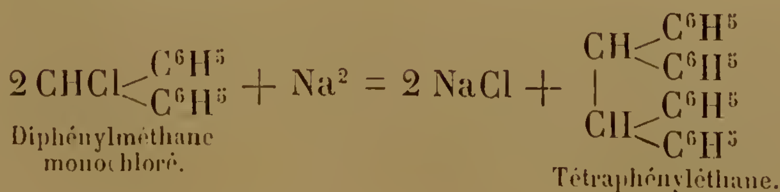
TÉTRAPHÉNYLÉTHANE.

1083. — On n'a pu jusqu'à présent substituer le quatrième atome d'hydrogène du méthane par un groupe phényle. On connaît toutefois des composés renfermant quatre et même cinq groupes phényle ; seulement ces composés dérivent de l'éthane et non du méthane. Le sixième atome d'hydrogène de l'éthane n'a pu, lui non plus, être remplacé par un groupe phényle.

Le *tétraphényléthane* se forme par réduction de la benzophénone par le zinc en poudre (Stædel) :


Benzophénone. Tétraphényléthane.

Il se produit également quand on traite par le sodium le diphénylméthane monochloré.


Diphénylméthane monochloré. Tétraphényléthane.

Cet hydrocarbure se dépose de sa solution chloroformique en grandes aiguilles fusibles à 209°, solubles dans la benzine, l'acide acétique et l'alcool bouillant. Il ne se combine pas avec l'acide picrique. Il se dissout dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique fumant, et donne avec eux des composés tétrasubstitués. Lorsque l'on chauffe avec la potasse alcoolique le diphénylméthane monobromé, il se produit du *tétraphényléthylène:*

$$\underset{\text{Diphénylméthane monobromé.}}{CHBr{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}} + 2NaOH = 2H^2O + 2NaBr + \underset{\text{Tétraphényléthylène.}}{\begin{matrix} C{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5} \\ \| \\ C{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5} \end{matrix}}$$

Ce composé fond à 221°; il est peu soluble dans l'alcool et l'éther, assez soluble dans la benzine bouillante. Il donne avec le brome un dibromure.

L'alcool diatomique correspondant, ou *benzopinacone*, se forme lorsque l'on réduit par la poudre de zinc la benzophénone en solution acétique:

$$\underset{\text{Benzophénone.}}{2CO{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}} + H^2 = \underset{\text{Benzopinacone.}}{\begin{matrix} C\,OH{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5} \\ | \\ C\,OH{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5} \end{matrix}}$$

Il forme des prismes fusibles à 168°, solubles dans l'alcool bouillant et dans la benzine. Il ne donne pas d'éther, l'action des anhydrides et des chlorures acides le convertissant d'abord en *benzopinacoline*.

$$\begin{matrix} C(C^6H^5)^2 \\ | >O \\ C(C^6H^5)^2 \end{matrix}$$

Enfin on a obtenu le dérivé chloré du *pentaméthyléthane* en faisant agir le sodium sur un mélange de benzine et de tétrachlorure de carbone:

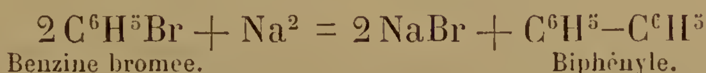
$$\underset{\text{Tétrachlorure de carbone.}}{2Cl^4} + \underset{\text{Benzine.}}{5C^6H^6} + 2Na = \underset{\text{Chloropentaméthyléthane.}}{C^2Cl(C^6H^5)^5} + 5HCl + 2NaCl$$

Ce corps fond à 120-125° et bout au-dessus de 340°.

BIPHÉNYLE $C^6H^5-C^6H^5$ (1)

1084. — Dans les hydrocarbures aromatiques que nous avons étudiés jusqu'ici, les différents groupes C^6H^5 étaient réunis les uns aux autres par des restes d'hydrocarbures de la série grasse, et les divers réactifs pouvaient facilement séparer ces hydrocarbures en composés plus simples dont chacun renfermait un ou plusieurs noyaux C^6H^5. Dans le biphényle au contraire les deux groupes phényle sont directement unis l'un à l'autre et ne peuvent plus être séparés ; les réactifs qui modifient profondément la molécule détruisent un des groupes C^6H^5 en transformant le biphénile ou ses dérivés en composés de la série aromatique. Le biphényle et ses analogues forment donc le passage entre les dérivés benzéniques et les hydrocarbures à chaîne plus complexe, tels que la naphtaline et l'anthracène.

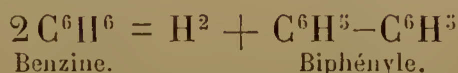
Fittig a obtenu le biphényle en faisant réagir le sodium sur la benzine monobromée :



$$2\,C^6H^5Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^5-C^6H^5$$

Benzine bromee. Biphényle.

Mais on l'obtient plus facilement par la décomposition au rouge de la benzine (Berthelot) :



$$2\,C^6H^6 = H^2 + C^6H^5-C^6H^5$$

Benzine. Biphényle.

On opère de la façon suivante : on fait tomber la benzine dans un tube de fer chauffé au rouge, en réglant le courant environ à trois gouttes par seconde. Ce tube est pourvu à son autre extrémité d'une allonge où se dépose la majeure partie du biphényle, tandis que la benzine non décomposée est condensée dans un réfrigérant placé à la suite. On la distille pour en retirer une petite quantité de biphényle qu'elle avait entraînée.

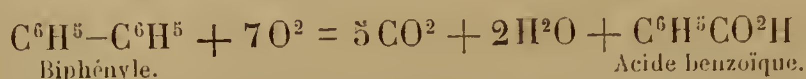
Ce composé se produit encore dans un grand nombre de réactions pyrogénées ; aussi le trouve-t-on en petite quantité dans les goudrons de gaz.

Le biphényle cristallise en grandes lames incolores, à fluorescence bleue, fusibles à 70°,5 en un liquide bouillant à 254°. Il est

(1) Ce composé est habituellement désigné sous le nom de *diphényle;* nous avons cru devoir modifier légèrement son nom à cause de la confusion qu'il entraîne dans la nomenclature des composés complexes ; ainsi la diphénylamine, le diphénylméthane, ne renferment point le groupe diphényle, comme leur nom pourrait le faire supposer.

insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Le brome, le chlore, l'acide azotique, l'acide sulfurique, le convertissent aisément en dérivés de substitution; l'élément substituant se place de préférence dans la situation para; aussi les dérivés bisubstitués sont-ils généralement symétriques.

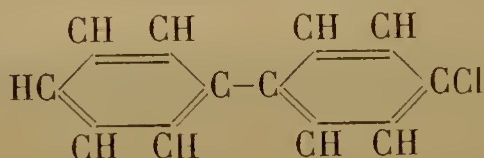
L'acide chromique oxyde le biphényle en solution acétique et le convertit en acide benzoïque :



$$\underset{\text{Biphényle.}}{C^6H^5{-}C^6H^5} + 7O^2 = 5CO^2 + 2H^2O + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5CO^2H}$$

CHLOROBIPHÉNYLES.

1085. — Le chlore attaque très difficilement le biphényle; l'attaque est plus facile en présence du chlorure d'antimoine. On obtient comme produit principal le *p. chlorobiphényle :*



qui cristallise en tables rhombiques fusibles à 75°,5, bouillant à 282°. Il se forme en même temps un peu d'*o. chlorobiphényle*, en prismes clinorhombiques fusibles à 34° et bouillant à 267°.

Le *dichlorobiphényle* $C^6H^4Cl_{(4)}{-}C^6H^4Cl_{(4)}$ a été obtenu par voie détournée en décomposant par la chaleur le chloroplatinate de tétrazobiphényle. Il forme des prismes incolores, peu solubles dans l'alcool, même bouillant, fusibles à 148°. Enfin on connaît le *perchlorobiphényle* $C^6Cl^5{-}C^6Cl^5$ qui se produit en chauffant le biphényle avec un grand excès de chlorure d'iode. Il forme de grandes tables incolores, fusibles au-dessus de 270°, bouillant sans décomposition à une température élevée.

Le brome réagit plus facilement que le chlore sur le biphényle. On obtient de même un dérivé monobromé $C^6H^5{-}C^6H^4Br_{(4)}$, en lamelles fusibles à 89°, bouillant à 310°; les oxydants le convertissent en acide p. bromobenzoïque. Il se forme en même temps un *dibromobiphényle* $C^6H^4Br_{(4)}{-}C^6H^4Br_{(4)}$ en gros prismes incolores, fusibles à 164°, bouillant à 355°.

NITROBIPHÉNYLES.

1086. — Le biphényle se dissout facilement dans l'acide azotique fumant en donnant un mélange du dérivé mononitré (para) et

des dérivés dinitrés. Si au contraire on fait réagir l'acide azotique fumant sur une solution acétique de biphényle, on obtient un mélange de deux dérivés mononitrés que l'on peut séparer grâce à leur inégale solubilité dans l'alcool.

L'*o. nitrobiphényle* cristallise en tables incolores, fusibles à 37°; le *p. nitrobiphényle* forme des aiguilles fusibles à 113°, bouillant à 340°, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et le chloroforme.

Le *p. dinitrobiphényle* $C^6H^4(AzO^2)_{(4)}—C^6H^4(AzO^2)_{(4)}$ est le produit principal de l'action de l'acide azotique fumant sur le biphényle; il cristallise en longues aiguilles fusibles à 233°, peu solubles dans l'alcool bouillant; on obtient en même temps une petite quantité d'un isomère, l'*isodinitrobiphényle* $C^6H^4(AzO^2)_{(4)}—C^6H^4(AzO^2)_{(2)}$ en prismes durs, fusibles à 93°, facilement solubles dans l'alcool chaud.

AMIDOBIPHÉNYLES.

1087. — Les amidobiphényles s'obtiennent par réduction des dérivés nitrés correspondants; l'un d'entre eux, la benzidine, a pris depuis quelques années une grande importance industrielle pour la préparation de certaines matières colorantes artificielles.

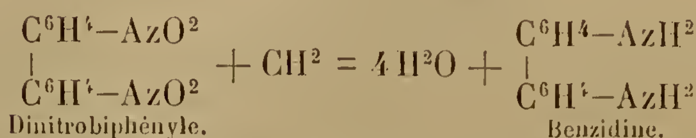
Le *p. amidobiphényle* $C^6H^5—C^6H^4(AzH^2)$ s'obtient en réduisant le p. nitrobiphényle au moyen de l'étain et de l'acide acétique, l'acide chlorhydrique donnant naissance dans ces conditions à un composé chloré, $C^{12}H^8Cl\ AzH^2$.

Cette base avait été retirée autrefois par Hofmann des queues d'aniline, et désignée par lui sous le nom de *xénylamine*. Elle cristallise en lamelles incolores, fusibles à 49°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. Son chlorhydrate forme des lamelles très solubles dans l'eau.

Les dérivés nitrés de cette base ont pu être obtenus par voie indirecte en réduisant incomplètement au moyen du sulfure d'ammonium les deux dinitrobiphényles. Le *p. nitro p. amidobiphényle* cristallise en aiguilles rouges fusibles à 190°, possédant des caractères basiques faibles. Ainsi il se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, mais s'en dépose par refroidissement sans former de chlorhydrate; il peut cependant donner naissance à un chloroplatinate. L'*isonitroamidobiphényle* forme des aiguilles rouges fusibles à 97°, ressemblant beaucoup aux précédentes.

BENZIDINE.

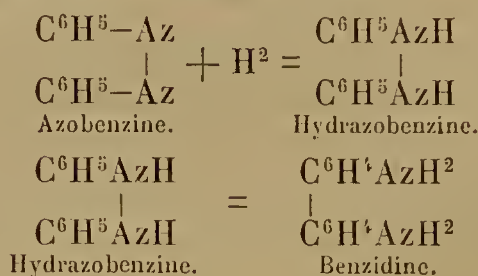
1088. — La réduction complète du dinitrobiphényle fournit la *benzidine* ou p. diamidobiphényle (Fittig) :



$$\begin{matrix} C^6H^4-AzO^2 \\ | \\ C^6H^4-AzO^2 \end{matrix} + CH^2 = 4H^2O + \begin{matrix} C^6H^4-AzH^2 \\ | \\ C^6H^4-AzH^2 \end{matrix}$$

Dinitrobiphényle. Benzidine.

Cette base a été découverte par Zinin dans la réduction de l'azobenzine par le sulfhydrate d'ammoniaque :



$$\begin{matrix} C^6H^5-Az \\ | \\ C^6H^5-Az \end{matrix} + H^2 = \begin{matrix} C^6H^5AzH \\ | \\ C^6H^5AzH \end{matrix}$$

Azobenzine. Hydrazobenzine.

$$\begin{matrix} C^6H^5AzH \\ | \\ C^6H^5AzH \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^4AzH^2 \\ | \\ C^6H^4AzH^2 \end{matrix}$$

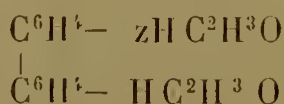
Hydrazobenzine. Benzidine.

On opère de la façon suivante : on dissout l'azobenzine dans l'alcool saturé de gaz ammoniac, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la solution soit décolorée, puis redevenue brune. On filtre bouillant, et le liquide laisse déposer par refroidissement des cristaux feuilletés que l'on redissout dans l'alcool bouillant et que l'on précipite par addition d'acide sulfurique étendu. Le précipité, lavé à l'alcool et décomposé par l'ammoniaque, est la benzidine pure.

Elle cristallise en paillettes incolores, brillantes, fusibles à 118°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante et l'alcool. Elle se dissout aisément dans les acides, avec lesquels elle s'unit en formant des sels bien cristallisés renfermant 2 molécules d'acide monobasique.

Le *chlorhydrate* $C^{12}H^{12}Az^2,2HCl$ forme de minces lamelles orthorhombiques très solubles dans l'eau et l'alcool, presque insolubles dans l'éther. L'*oxalate* $C^{12}H^{12}Az^2, C^2H^2O^4$ cristallise en aiguilles radiées, assez solubles dans l'alcool et dans l'eau.

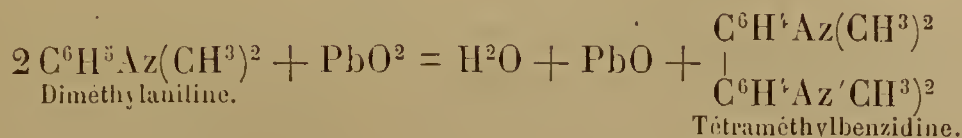
Lorsque l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant la benzidine avec l'acide acétique cristallisable, il se sépare peu à peu des aiguilles d'*acétobenzidine* :



$$\begin{matrix} C^6H^4-\ zH\,C^2H^3O \\ | \\ C^6H^4-\ H\,C^2H^3O \end{matrix}$$

que l'on lave à l'éther et que l'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Ce corps fond au-dessus de 300°.

Le benzidine, en solution dans l'alcool méthylique, se combine avec l'iodure de méthyle en donnant un iodométhylate $C^{12}H^8Az^2(CH^3)^5I$, fusible à 225°, qui se dédouble quand on le chauffe avec la chaux sodée en iodure de méthyle et *tétraméthylbenzidine*. Ce même composé prend naissance dans l'action des oxydants tels que l'acide sulfurique et l'oxyde de plomb, sur la diméthylaniline :

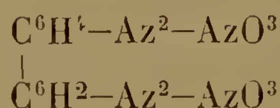


$$2\,C^6H^5Az(CH^3)^2 + PbO^2 = H^2O + PbO + \begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix}$$

Diméthylaniline. Tétraméthylbenzidine.

Cette oxydation est exécutée de la façon suivante : on dissout la diméthylaniline dans l'acide sulfurique, on chauffe au bain-marie et on ajoute peu à peu 3 parties de bioxyde de plomb. Le liquide est alors étendu d'eau, filtré pour séparer le bioxyde de plomb, puis sursaturé d'ammoniaque. On élimine par un courant de vapeur d'eau l'excès de diméthylaniline, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. La tétraméthylbenzidine cristallise en aiguilles fusibles à 195°, s'unissant avec les acides pour former des sels bien cristallisés. L'acide azoteux la convertit en *dinitrotétraméthylbenzidine* cristallisable en aiguilles orangées fusibles à 188°. Dans ces dernières années, la tétraméthylbenzidine a pris une grande importance dans la fabrication des matières colorantes (Michler).

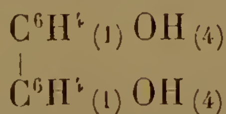
Lorsque l'on traite l'azotate de benzidine par l'acide azoteux, il se produit de l'*azotate de diazobenzidine :*



$$\begin{matrix} C^6H^4-Az^2-AzO^3 \\ | \\ C^6H^2-Az^2-AzO^3 \end{matrix}$$

qui se dépose en petits cristaux par addition d'alcool éthéré. Ce composé cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther. Il détone violemment quand on le chauffe, et se décompose par ébullition avec l'eau en donnant le dioxybiphényle $(C^6H^4OH)^2$.

Le *di p. biphénol*



$$\begin{matrix} C^6H^4{}_{(1)}\,OH_{(4)} \\ | \\ C^6H^4{}_{(1)}\,OH_{(4)} \end{matrix}$$

prend aussi naissance par fusion avec la potasse du biphényldisulfonate du potassium. Il cristallise en lamelles fusibles à 272°,

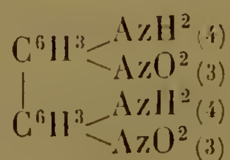
bouillant au-dessus de 360°. Il est peu soluble dans l'eau et la benzine, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et se colore en bleu par une trace d'acide azotique. Le chlorure ferrique ne le colore pas.

On peut reconnaître la benzidine aux deux réactions suivantes : 1° on la dissout dans l'acide sulfurique étendu et on ajoute peu à peu de l'eau de chlore. Il se produit d'abord une coloration bleue qui passe rapidement au vert, et qui par addition d'un excès d'eau de chlore, fournit un précipité rouge.

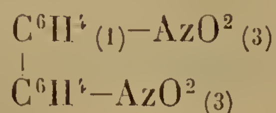
2° Lorsque l'on mélange des solutions aqueuses et chaudes de benzidine et de dichromate de potassium, il se précipite de fines aiguilles bleu foncé ayant pour formule $C^{12}H^{8}(AzH^{2})^{2}CrO^{4}H^{2}$. Cette réaction, extrêmement sensible puisqu'elle permet de déceler $\frac{1}{50\,000}$ de benzidine, appartient également à son isomère la biphénylïne.

L'industrie emploie beaucoup depuis quelques années des couleurs azoïques dérivées de la benzidine. Telles sont la chrysamine, le rouge Congo, la benzoazurine; toutes ont la propriété de donner une nuance solide sur le coton blanchi, mais non mordancé. Cette propriété tient au groupement de la benzidine, comme on peut le démontrer par l'expérience suivante : on fait bouillir des écheveaux de coton blanchis avec une solution non saturée de benzidine, puis on lave à l'eau bouillante tant qu'ils lui cèdent quelque chose. On les trempe alors dans une solution acétique de nitrite de sodium, on les lave à l'eau et on les fait bouillir avec l'acide salicylique. Le coton se teint en *jaune de chrysamine* ce qui démontre bien que la benzidine était fixée sur la fibre et n'avait pu être éliminée par les lavages à l'eau.

La nitration directe du biphényle ne donne que le dérivé para dinitré ; on peut toutefois obtenir le dérivé méta dinitré par voie indirecte de la façon suivante : la diacétobenzidine, dissoute dans l'acide azotique fumant, donne un dérivé dinitré que l'on fait bouillir avec la potasse pour éliminer les groupes acétyle. Il se sépare des aiguilles rouges de dinitrobenzidine, où les groupes AzO^{2} sont en situation méta :

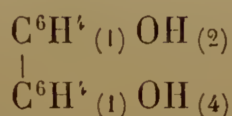


Ce composé, traité par le nitrite d'éthyle, se convertit en m. dinitrobiphényle :



qui cristallise en petites aiguilles orangées fusibles à 197°, solubles dans l'alcool. La réduction du composé nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique donne le *m. diamidobiphényle*, base énergique donnant un dérivé diacétylé fusible à 257°, s'unissant au naphtionate de sodium en donnant un isomère du rouge Congo, mais qui ne teint pas d'une façon solide le coton non mordancé. Cette propriété est donc caractéristique de la benzidine (Brunner et Witt).

L'o.p.diamidodiphényle est connu sous le nom de biphényline. Il se forme en petite quantité en même temps que la benzidine, par transposition moléculaire de l'hydrazobenzine, lorsque l'on la chauffe avec un acide. La *biphényline* est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Elle cristallise en grands feuillets brillants fusibles à 53°. L'action de l'acide azoteux la convertit en o. p. biphénol :

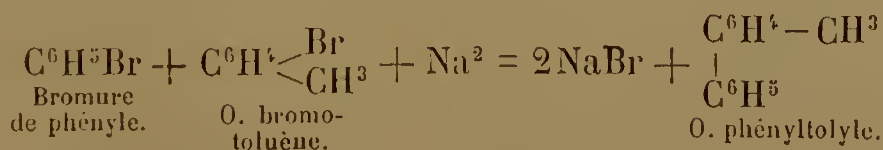


qui forme de petits prismes orthorhombiques, fusibles à 161°, bouillant à 345°. Son *éther diacétique* $(C^6H^4OC^2H^3O)^2$ fond à 94°.

PHÉNYLTOLYLE.

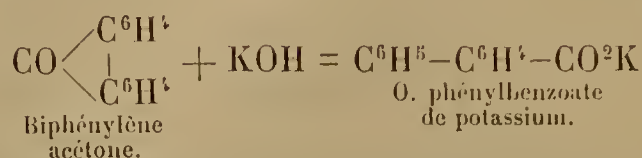
1089. — Les homologues supérieurs du biphényle n'offrent pas de caractère spécial; toutefois, par les chaînes latérales qu'ils contiennent, ils peuvent donner des acides, ce que ne peut faire le biphényle lui-même.

L'o. phényltolyle a été obtenu par Barbier en traitant par le sodium un mélange de benzine monobromée et de toluène o. bromé :



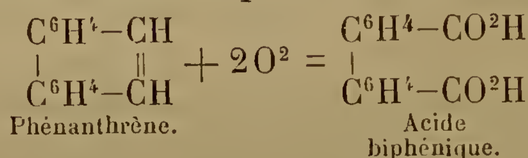
C'est un liquide bouillant à 258°.

L'acide o. phénylbenzoïque a été obtenu par hydratation de la biphénylène acétone au moyen de la potasse caustique :

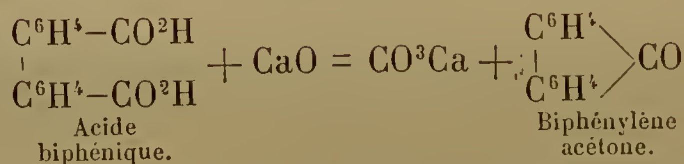


L'acide libre fond à 110 — 111°, et reste fort longtemps en surfusion. Son sel de calcium $(C^{13}H^9O^2)^2Ca,2H^2O$ forme de petits cristaux incolores, perdant leur eau à 130°, peu soluble dans l'eau. Lorsque l'on chauffe ce sel de calcium, il se convertit en biphénylène acétone et biphényle.

L'acide *biphénique*, qui correspond par oxydation au diméthylbiphényle, s'obtient aisément par ébullition du phénanthrène avec un mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium :

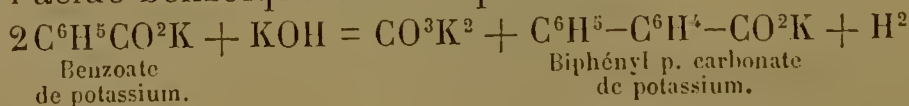


Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse le laisse déposer en prismes clinorhombiques anhydres, fusibles à 226°, sublimables quand on les chauffe avec précaution. Lorsque l'on le calcine avec un excès de chaux, il se produit de la biphénylène acétone :



Le dérivé para, obtenu en remplaçant dans la préparation précédente l'o. bromotoluène par le p. bromotoluène est également liquide et bout à 263°; par oxydation avec l'acide azotique étendu il donne l'acide biphényl p. carbonique. Lorsque l'on le dissout dans de l'acide azotique fumant, il donne comme produit principal, un dérivé mononitré fusible à 141°, tandis que le biphényle donnait un dérivé dinitré; cela tient à ce que l'une des places para, qui sont les plus facilement substituables, est déjà occupée dans le phényltolyle par le groupe CH^3.

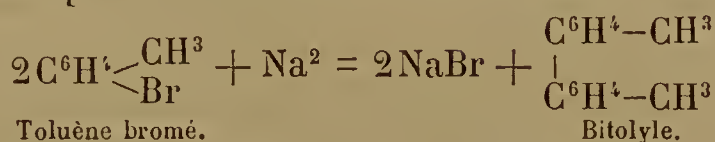
L'acide *biphényle p. carbonique* prend aussi naissance par fusion de l'acide benzoïque avec la potasse :



Il cristallise en longues aiguilles insolubles dans l'eau, même bouillante, solubles dans l'alcool, fusibles à 218°, puis se décomposant en acide carbonique et biphényle.

Les synthèses au moyen du chlorure d'aluminium sont encore possibles dans la série du biphényle,; ainsi on obtient l'*éthylbiphényle* $C^6H^5C^6H^4C^2H^5$ en traitant le biphényle par le bromure d'éthyle et le chlorure d'aluminium (P. Adam). C'est un liquide bouillant à 286°, perdant de l'hydrogène par l'action du brome à chaud en donnant le *phénylcinnamène* $C^6H^5C^6H^4C^2H^3$ bouillant vers 295°.

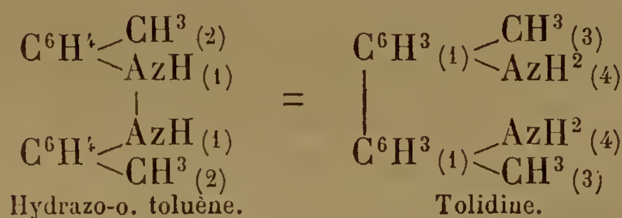
Les *bitolyles* $CH^3C^6H^4C^6H^4CH^3$ ont été préparés en traitant les toluènes bromés par le sodium :



$$2C^6H^4{<}{CH^3 \atop Br} + Na^2 = 2NaBr + {C^6H^4{-}CH^3 \atop C^6H^4{-}CH^3}$$

Toluène bromé. Bitolyle.

L'o. bitolyle est liquide et bout à 272°. Le p. bitolyle cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 121°. Le m. bitolyle, que l'on obtient plus facilement en réduisant son amine, la *tolidine*, par l'acide nitreux et l'alcool, est liquide et bout à 280°. La tolidine se forme, comme la benzidine, par transposition moléculaire de l'hydrazo o. toluène sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré :



$${C^6H^4{<}{CH^3\,(2) \atop AzH\,(1)} \atop C^6H^4{<}{AzH\,(1) \atop CH^3\,(2)}} = {C^6H^3\,(1){<}{CH^3\,(3) \atop AzH^2\,(4)} \atop C^6H^3\,(1){<}{AzH^2\,(4) \atop CH^3\,(3)}}$$

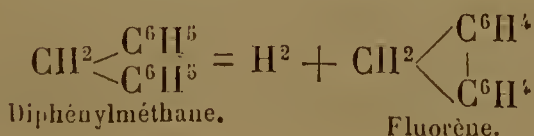
Hydrazo-o. toluène. Tolidine.

Elle cristallise en lamelles nacrées fusibles à 112°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.

FLUORÈNE

1090. — Le fluorène a été découvert par M. Berthelot dans les huiles lourdes du goudron de houille. Ce même hydrocarbure peut être obtenu de synthèse de bien des façons différentes :

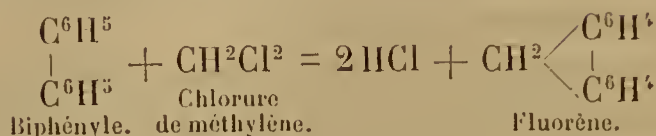
Par l'action de la chaleur sur le diphénylméthane (Græbe) :



$$CH^2{<}{C^6H^5 \atop C^6H^5} = H^2 + CH^2{<}{C^6H^4 \atop C^6H^4}$$

Diphénylméthane. Fluorène.

Par l'action du chlorure de méthylène sur le biphényle en présence de chlorure d'aluminium (P. Adam) :

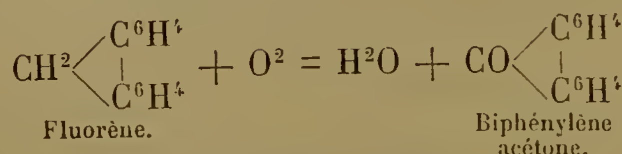


Ces deux synthèses suffisent à établir la formule du fluorène, l'une nous montrant les relations des deux groupes phényle entre eux, et l'autre celle de ces groupes avec le dernier atome de carbone.

On retire le fluorène des portions des huiles lourdes du goudron de houille qui ont laissé déposer la naphtaline et l'anthracène. Ces huiles sont fractionnées, puis on refroidit fortement la portion qui passe entre 300 et 320°, on sépare les cristaux qui se déposent, on les essore, et on les soumet à une nouvelle rectification. La partie qui distille entre 295° et 305° est formée d'un mélange de fluorène, d'acénaphtène et d'un corps oxygéné. On la fait cristalliser d'abord dans un mélange d'alcool et de benzine, puis dans l'acide acétique cristallisable. Enfin, pour avoir le fluorène parfaitement pur, il est nécessaire de le convertir en picrate, et de décomposer celui-ci par l'ammoniaque (Barbier).

Le fluorène cristallise en lamelles incolores fusibles à 113°, bouillant à 295°. Il est très soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool. Il s'unit en solution éthérée avec l'acide picrique en donnant un *picrate* $C^{13}H^{10},C^6H^2(AzO^2)^3OH$, cristallisé en aiguilles rouges fusibles à 80°.

Oxydé par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique, il se convertit en *biphénylène acétone* :

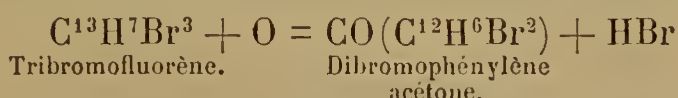


Cette réaction est même assez sensible pour permettre de rechercher le fluorène dans un mélange d'hydrocarbures.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DU FLUORÈNE.

1091. — Lorsque l'on ajoute du brome à une dissolution froide de fluorène dans le sulfure de carbone, on obtient un fluorène dibromé $C^{13}H^8Br^2$, cristallisé en tables clinorhombiques fusibles à 161°, peu

solubles dans l'alcool et l'éther. La présence d'un excès de brome le convertit en *fluorène tribromé* $C^{13}H^7Br^3$, qui se présente en aiguilles blanches, fusibles à 161°, solubles dans le chloroforme et la benzine bouillante. Les deux premiers atomes de brome substitués le sont vraisemblablement dans le groupe biphényle et le dernier dans le groupe CH^2; en effet, l'oxydation du dibromo et du tribromofluorène fournit la dibromophénylène acétone :



$$C^{13}H^7Br^3 + O = CO(C^{12}H^6Br^2) + HBr$$

Tribromofluorène. Dibromophénylène acétone.

Le chlore fournit de même un dichlorofluorène $C^{13}H^8Cl^2$, en tables fusibles à 128°, sublimables sans décomposition, et un *trichlorofluorène* $C^{13}H^7Cl^3$ en lamelles fusibles à 147°, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Le fluorène se dissout à l'ébullition dans l'acide azotique étendu de deux volumes d'eau. Par refroidissement, il se sépare une poudre rouge qui, purifiée par cristallisations dans un mélange d'alcool et de benzine, constitue le *fluorène mononitré* $C^{13}H^9AzO^2$. Il ne fond pas sans décomposition. L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en une amine, très altérable au contact de l'air. Si l'on emploie pour nitrer le fluorène un mélange à parties égales d'acide azotique fumant et d'acide acétique cristallisable, on obtient un dérivé dinitré $C^{13}H^8(AzO^2)^2$, fusible en se décomposant à 200°.

Le fluorène peut également former un dérivé monosulfoné que l'on obtient en agitant avec l'acide sulfurique une solution chloroformique de fluorène; c'est une masse gommeuse, très soluble dans l'eau. Son sel de baryum $(C^{13}H^9SO^3)^2Ba,2H^2O$ forme de petits cristaux très solubles dans l'eau.

BIPHÉNYLÈNE ACÉTONE.

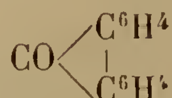
1092. — L'oxydation du fluorène le convertit en fluorénoquinone et en biphénylène acétone.

La *fluorénoquinone* $C^{13}H^8O^2$ se prépare en dissolvant le fluorène dans l'acide acétique cristallisable, et ajoutant deux fois son poids d'acide chromique. On chauffe le mélange au bain-marie pendant quelques heures, puis on ajoute de l'eau.

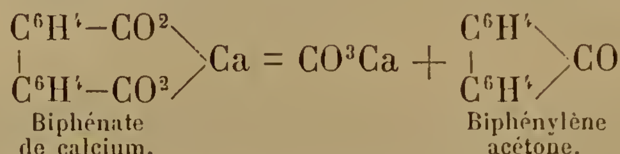
On fait cristalliser le précipité dans un mélange d'alcool et de benzine. La fluorénoquinone cristallise, tandis que la biphénylène acétone reste dans les eaux mères.

La fluorénoquinone fond à 181°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans la potasse.

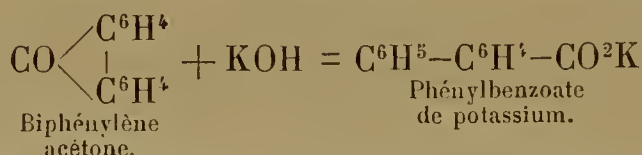
La *biphénylène acétone*



prend naissance dans un grand nombre de réactions. Fittig et Ostermayer l'ont obtenue par distillation sèche du biphénate de calcium :



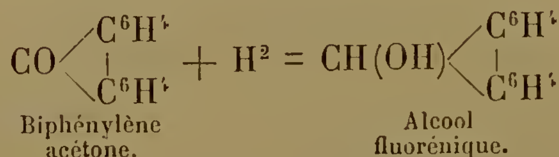
Elle se forme également quand on chauffe l'anthraquinone avec la chaux. Elle cristallise en longues aiguilles orthorhombiques jaune clair insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 84°, bouillant au-dessus de 300°. Chauffée avec la poudre de zinc, elle se convertit en fluorène; fondue avec la potasse, elle s'hydrate et se transforme en acide phénylbenzoïque :



Oxydée par le permanganate de potassium, elle se convertit en acide benzoïque.

ALCOOL FLUORÉNIQUE.

1093. — La biphénylène acétone peut, comme toutes les acétones, fixer deux atomes d'hydrogène lorsque l'on traite sa solution alcoolique par l'amalgame de sodium :



Une fois la réduction terminée, on sature par l'acide chlorhydrique dilué, et on chasse l'alcool par distillation. Il se dépose de grandes aiguilles d'alcool fluorénique, que l'on purifie par cristallisations dans la benzine.

L'*alcool fluorénique* cristallise en lamelles hexagonales incolores, brillantes, fusibles à 153°, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. L'acide chromique le convertit en biphénylène acétone.

L'alcool fluorénique s'éthérifie très difficilement. Il donne par l'action du perchlorure de phosphore, des chlorures ou des anhydrides acides, un anhydride connu sous le nom d'*éther fluorénique* $(C^{13}H^9)^2O$, qui se forme déjà quand on maintient quelque temps l'alcool fluorénique vers 200°. Cet anhydride est incristallisable; il fond vers 290°.

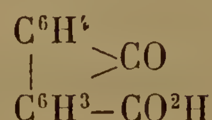
On connaît toutefois l'*éther fluorène acétique* $C^{13}H^9OC^2H^3O$ qui cristallise en lames rhomboïdales, fusibles à 75°.

FLUORANTHÈNE.

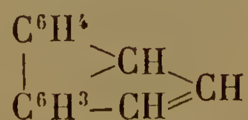
1094. — Les parties supérieures du goudron de houille contiennent divers hydrocarbures, notamment le pyrène et le fluoranthène. Ces deux hydrocarbures peuvent être extraits de la façon suivante : ces hydrocarbures sont épuisés par le sulfure de carbone; on distille la solution, on dissout le résidu dans l'alcool, et on y ajoute une dissolution froide d'acide picrique. Le picrate qui se sépare est un mélange de picrates de fluoranthène et de pyrène; on les sépare en les faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, le picrate de fluoranthène étant beaucoup plus soluble dans ce dissolvant.

Le fluoranthène cristallise en tables clinorhombiques brillantes, fusibles à 109°, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le sulfure de carbone et l'acide acétique cristallisable.

L'oxydation par l'acide chromique le convertit en acide biphénylène acétone carbonique :



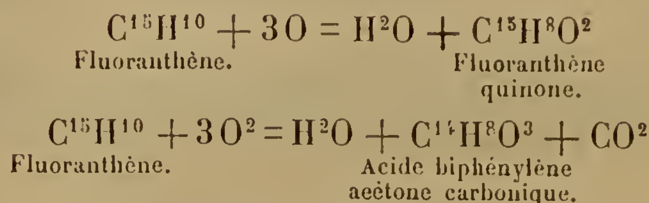
ce qui conduit à admettre pour le fluoranthène lui-même la formule :



Lorsque l'on ajoute peu à peu du brome à une solution sulfocarbonique de fluoranthène, il se dépose un dérivé dibromé $C^{15}H^8Br^2$ qui cristallise en aiguilles vertes, fusibles à 204°, peu solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable. Avec l'acide nitrique fumant et froid on obtient le *trinitrofluoran-*

thène $C^{15}H^7(AzO^2)^3$ en aiguilles jaunes brillantes, ne fondant pas encore à 300°, peu solubles dans les divers dissolvants.

L'oxydation du fluoranthène par l'acide chromique fournit un mélange de fluoranthène quinone et d'acide biphénylène acétone carbonique :



$$C^{15}H^{10} + 3O = H^2O + C^{15}H^8O^2$$

Fluoranthène. — Fluoranthène quinone.

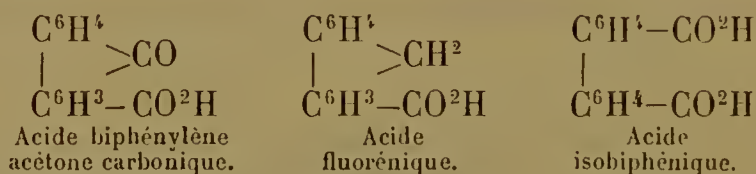
$$C^{15}H^{10} + 3O^2 = H^2O + C^{14}H^8O^3 + CO^2$$

Fluoranthène. — Acide biphénylène acétone carbonique.

Les produits huileux qui surnagent sont épuisés par une solution de carbonate de sodium qui dissout l'acide, puis par le bisulfite de soude. La solution bisulfitique, précipitée par l'acide chlorhydrique, fournit la *fluoranthène quinone* que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool. Elle forme des aiguilles rouges fusibles à 186°, solubles dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable. Elle s'unit avec le fluoranthène en donnant un composé $C^{15}H^8O^2$ $2\,C^{15}H^{10}$, cristallisé en aiguilles rouges fusibles à 102°.

L'acide *biphénylène acétone carbonique*, précipité de sa solution dans le carbonate de sodium, cristallise en aiguilles orangées fusibles à 191°, peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et l'éther. Son sel de baryum $(C^{14}H^7O^3)^2Ba,4H^2O$ forme des aiguilles soyeuses. Réduit par l'amalgame de sodium, il se convertit en *acide fluorénique* $C^{14}H^{10}O^2$ qui cristallise en aiguilles fusibles à 245°. Son sel de calcium $(C^{14}H^9O^2)^2Ca, 2\frac{1}{2}H^2O$ forme des aiguilles brillantes. Fondu avec la potasse, il se transforme en *acide isobiphénique* $C^{14}H^{10}O^4$, fusible à 216°, donnant par l'action des oxydants de l'acide isophtalique.

Les formules suivantes expriment donc les constitutions de ces divers composés :



$$\begin{array}{l} C^6H^4 \\ | \quad >CO \\ C^6H^3-CO^2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^4 \\ | \quad >CH^2 \\ C^6H^3-CO^2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^4-CO^2H \\ | \\ C^6H^4-CO^2H \end{array}$$

Acide biphénylène acétone carbonique. — Acide fluorénique. — Acide isobiphénique.

De plus la formation d'acide isophtalique par oxydation de l'acide biphénique montre que dans l'acide fluorénique le groupe CO^2H était en situation méta.

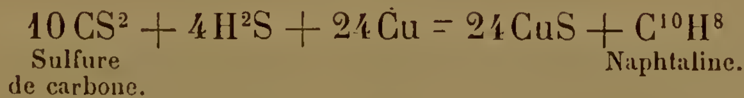
CHAPITRE IX

GROUPE DE LA NAPHTALINE.

Garden retira en 1820 du goudron de houille une substance qu'il décrivit sous le nom de naphtaline. Faraday l'analysa en 1826 et fixa sa formule. Cette substance fut l'objet de mémorables travaux de la part de Laurent (*Ann. Chim. Phys.* (2) t. XLIX, p. 214). En 1868, Erlenmeyer proposa pour la naphtaline la formule de constitution qui est encore adoptée aujourd'hui. Enfin, parmi les nombreux travaux récents auxquels a donné lieu ce corps important, mentionnons ceux de Nölting et Reverdin qui établirent définitivement la formule proposée par Erlenmeyer, par l'étude de l'isomérie des dérivés de substitution de la naphtaline

NAPHTALINE $C^{10}H^8$

1095. — La naphtaline prend naissance dans la plupart des réactions pyrogénées. Ainsi quand on fait passer dans un tube chauffé au rouge des vapeurs d'alcool, de l'acétylène, il se produit de la naphtaline (Berthelot). Elle se forme également quand on dirige dans un tube chauffé au rouge et contenant de la tournure de cuivre un mélange d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone (Berthelot) :



Enfin on l'obtient en faisant passer des vapeurs de bromure de phénylbutylène sur de la chaux chauffée au rouge (Aronheim) :



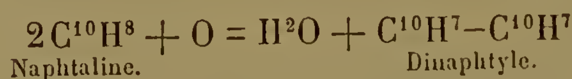
Dans l'industrie, on retire la totalité de la naphtaline des huiles lourdes de houille, dont elle forme une partie importante. Ces huiles, qui ont déjà été lavées à la soude pour en extraire les phénols qu'elles pouvaient renfermer, cristallisent lorsqu'on les abandonne pendant quelque temps à basse température. La partie solide est recueillie, essorée, puis soumise à la presse hydraulique. Les gâteaux ainsi séparés sont fondus à une douce chaleur, agités avec une lessive de soude, puis avec l'acide sulfurique à 60° B, enfin lavés à l'eau et distillés à la colonne. Pour éviter les obstructions que ne manqueraient pas de produire les dépôts de naphtaline, la colonne et le serpentin où elle se condense doivent être maintenus à une température de 80° au moins, de façon que la naphtaline s'y condense à l'état liquide.

La naphtaline brute ainsi obtenue est purifiée par fusion avec un mélange d'acide sulfurique à 66° (5 p. 100) et de bioxyde de manganèse (5 p. 100); puis on la lave à grande eau, et on la sublime en la chauffant à 110° au moyen d'un serpentin de vapeur. Elle vient se condenser sur les parois de la chambre sous forme de lamelles qui constituent la naphtaline commerciale (Lunge).

Parfaitement pure, la naphtaline fond à 78°,2 et bout à 218°. Elle a une odeur pénétrante, une saveur brûlante. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine. Elle distille avec la vapeur d'eau.

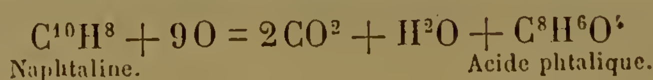
Lorsque l'on mélange des solutions alcooliques d'acide picrique et de naphtaline, il se dépose par refroidissement de belles aiguilles jaunes d'une combinaison moléculaire des deux corps, qui fond à 149°. Cette combinaison est détruite par une solution alcaline, et on peut utiliser sa faible solubilité dans l'alcool pour préparer la naphtaline parfaitement pure. Elle s'unit de même avec un grand nombre de corps nitrés tels que la p. dinitrobenzine, la trinitrobenzine, les nitrophénols, les nitranilines, en formant des combinaisons analogues.

Le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique la convertissent en dinaphtyle :



$$\underset{\text{Naphtaline.}}{2C^{10}H^8} + O = H^2O + \underset{\text{Dinaphtyle.}}{C^{10}H^7-C^{10}H^7}$$

tandis que les oxydants plus énergiques, tels que l'acide azotique, la transforment en acide phtalique :



$$\underset{\text{Naphtaline.}}{C^{10}H^8} + 9O = 2CO^2 + H^2O + \underset{\text{Acide phtalique.}}{C^8H^6O^4}$$

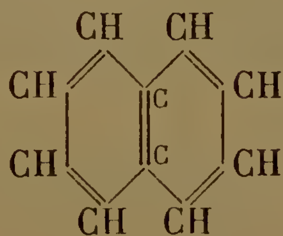
Le chlore, le brome, l'acide sulfurique, l'acide azotique, donnent avec la naphtaline des dérivés de substitution analogues à ceux que l'on obtient dans la série de la benzine.

L'acide iodhydrique convertit la naphtaline en produits d'hydrogénation en dérivant par fixation de deux jusqu'à 12 atomes d'hydrogène. Enfin les chlorures alcooliques ou acides s'unissent avec la benzine en présence de chlorure d'aluminium comme cela a lieu dans la série benzénique. Mais inversement, le chlorure d'aluminium décompose à haute température la naphtaline en hydrocarbures moins complexes, parmi lesquels prédominent la benzine et le toluène.

Usages. — La naphtaline est un des sous-produits de l'industrie du gaz ; jusqu'à ces dernières années, elle était presque sans valeur, la production dépassant de beaucoup les emplois dont le principal était la fabrication de l'acide phtalique. Actuellement, la découverte de nombreuses matières colorantes ayant la naphtaline pour base, lui assure des débouchés importants. Ajoutons enfin que la naphtaline et surtout son dérivé le naphtol ont des propriétés antiseptiques puissantes, qui les font utiliser dans le traitement des maladies parasitaires et dans la conservation des peaux destinés à la tannerie.

CONSTITUTION DE LA NAPHTALINE.

1096. — Erlenmeyer a proposé en 1868 de représenter la naphtaline par une formule semblable à celle adoptée pour la benzine et formée par deux noyaux benzéniques ayant deux atomes de carbone communs, ainsi que le représente le schéma ci-joint.

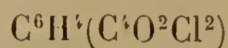


Cette formule s'appuie sur les considérations suivantes :

1° La transformation de la naphtaline en acide o. phtalique $C^6H^4 < {CO^2H \atop CO^2H}$ montre que celle-ci contient un noyau benzénique avec deux chaînes latérales en situation ortho ;

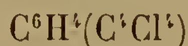
2° L'oxydation de la naphtoquinone bichlorée $C^{10}H^4O^2Cl^2$ fournit

de l'acide phtalique, ce qui montre que les atomes de chlore et d'oxygène n'étaient pas dans le noyau aromatique, et par suite, permet d'écrire la naphtoquinone bichlorée :



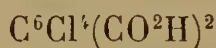
$$C^6H^4(C^4O^2Cl^2)$$

Or ce composé, traité par le perchlorure de phosphore, échange ses deux atomes d'oxygène contre deux atomes de chlore. Par suite, la naphtaline tétrachlorée qui en résulte peut être écrite :



$$C^6H^4(C^4Cl^4)$$

Or ce composé fournit par oxydation l'acide tétrachlorophtalique :

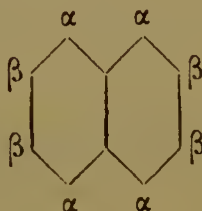


$$C^6Cl^4(CO^2H)^2$$

Il s'ensuit donc que le groupe C^4Cl^4 faisait aussi, dans la naphtaline, partie d'un noyau benzénique, ce qui n'est possible qu'avec le schéma indiqué plus haut.

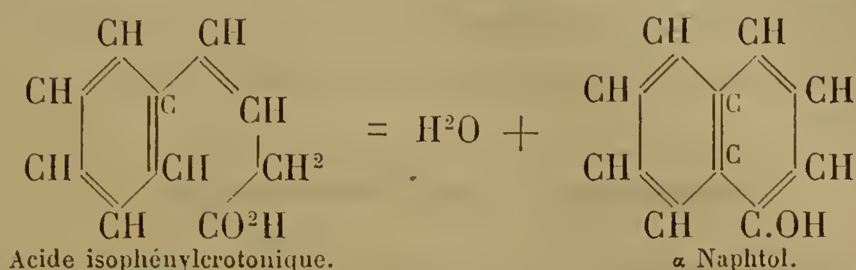
De même, la nitronaphtaline α donne par oxydation de l'acide nitrophtalique, tandis que son produit de réduction, l'α naphtylamine, fournit dans les mêmes conditions de l'acide phtalique. Nous pourrions multiplier les preuves de l'existence dans la naphtaline de deux noyaux benzéniques symétriques, ce qui conduit à la formule que nous avons indiquée plus haut.

Cette formule nous montre qu'il peut exister deux dérivés monosubstitués de la naphtaline, les groupes CH n'étant pas tous dans des situations identiques dans la molécule ; de fait, on connaît ces deux ordres de dérivés qui ont été désignés par les lettres α et β. L'étude des acides phtaliques substitués correspondants, a conduit à attribuer à ces deux séries les constitutions exprimées par la formule suivante :



De nombreuses réactions ont permis d'affirmer que les composés de la série α ont bien la constitution indiquée plus haut. Nous citerons seulement la synthèse de l'α naphtol, que l'on obtient

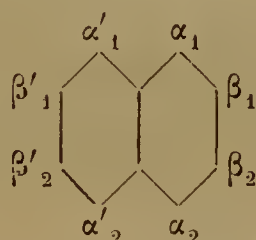
facilement par déshydratation de l'acide isophénylcrotonique :



Acide isophénylcrotonique. α Naphtol.

Cette synthèse, nous montrant la constitution de l'α naphtol, fixe par conséquent la formule de tous les dérivés α.

Pour pouvoir différencier entre elles les diverses situations α et β et par suite pour simplifier la nomenclature des dérivés polysubstitués, on a numéroté ces lettres de la façon suivante (Merz) :



Cette formule nous permet de prévoir :

Pour les dérivés	monosubstitués		2 isomères	possibles
—	bi	—	10	—
—	tri	—	14	—
—	tétra	—	22	—
—	penta	—	14	—
—	hexa	—	10	—
—	hepta	—	2	—
—	octo	—	1	—

Les nombreux dérivés de la naphtaline qu'on a obtenus jusqu'à présent s'accordent tous avec la formule que nous proposions plus haut et en constituent par conséquent la meilleure vérification.

PRODUITS D'ADDITION DE LA NAPHTALINE.

1097. — La naphtaline peut fixer directement de l'hydrogène, du chlore ou du brome en donnant des produits d'addition. Ces composés perdent de l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique par la seule action de la chaleur en se transformant en naphtaline ou en ses produits de substitution.

Théoriquement, la formation de ces produits d'addition suppose

la disparition de doubles liaisons entre les divers atomes de carbone. Or ce sont les liaisons α et β qui peuvent seules être atteintes; la constitution de ces composés d'addition ne saurait donc faire de doute.

HYDRURES DE NAPHTALINE.

1098. — Le *dihydrure de naphtaline* $C^{10}H^{10}$ a été obtenu par Berthelot dans l'action de l'acide iodhydrique sur la naphtaline. C'est un liquide incolore, bouillant à 212°, se prenant dans un mélange réfrigérant en une masse cristalline fusible à 8°. Il ne s'unit pas avec l'acide picrique. Lorsqu'on le chauffe au-dessus de son point d'ébullition, il se transforme en hydrogène et naphtaline.

Les autres hydrures de naphtaline s'obtiennent en chauffant la naphtaline avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. Ce sont tous des liquides, s'oxydant au contact de l'air, ne formant pas de combinaison picrique. L'acide sulfurique fumant les convertit en dérivés sulfonés stables.

Le tétrahydrure	$C^{10}H^{12}$	bout à	201°;	sa densité à 0° est	0,975
L'hexahydrure	$C^{10}H^{14}$	—	197°	—	0,952
L'octohydrure	$C^{10}H^{16}$	—	187°	—	910
Le décahydrure	$C^{10}H^{18}$	—	177°	—	0,857
Le dodécahydrure	$C^{10}H^{20}$	—	155°	—	0,802

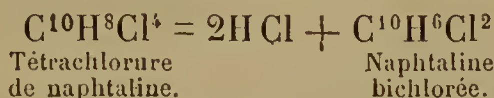
CHLORURES DE NAPHTALINE.

1099. — Lorsqu'on dirige un courant de chlore sur la naphtaline, celle-ci fond en absorbant du chlore. Il est souvent utile, dans cette préparation, de chauffer légèrement la naphtaline ; on arrête le courant de chlore lorsque la naphtaline a absorbé un poids de chlore correspondant au chlorure que l'on veut obtenir.

Le *dichlorure de naphtaline* $C^{10}H^{8}Cl^{2}$ forme une huile épaisse, très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, distillant en se décomposant partiellement en acide chlorhydrique et naphtaline chlorée.

Le *tétrachlorure de naphtaline* $C^{10}H^{8}Cl^{4}$ est connu sous deux modifications isomériques. La modification α s'obtient en reprenant par l'éther le produit brut de l'action du chlore sur la naphtaline. La partie insoluble est lavée à l'éther, puis dissoute dans le pétrole bouillant, qui l'abandonne par refroidissement en prismes monocliniques que l'on purifie en les lavant à l'éther.

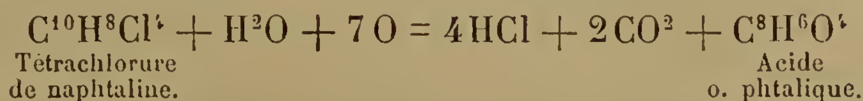
Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 160° et reste facilement en surfusion. Il se décompose, lorsqu'on le chauffe au-dessus de son point de fusion, en acide chlorhydrique et en naphtalines bichlorées :



$$C^{10}H^{8}Cl^{4} = 2HCl + C^{10}H^{6}Cl^{2}$$

Tétrachlorure de naphtaline. — Naphtaline bichlorée.

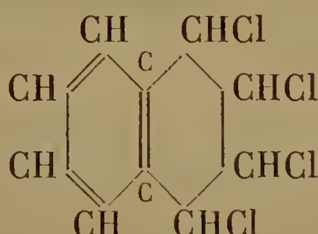
L'acide azotique le convertit à l'ébullition en acide o. phtalique :



$$C^{10}H^{8}Cl^{4} + H^{2}O + 7\,O = 4HCl + 2CO^{2} + C^{8}H^{6}O^{4}$$

Tétrachlorure de naphtaline. — Acide o. phtalique.

et cette réaction est si facile qu'elle constitue le meilleur procédé de préparation de l'acide phtalique. Elle nous montre en outre que les quatre atomes de chlore sont situés dans un même noyau benzénique et qu'il convient par conséquent de représenter l'α tétrachlorure de naphtaline par la formule :



La modification β est moins abondante. On la trouve dans la partie soluble dans l'éther, où elle est mélangée de composés plus riches en chlore et d'un peu du composé α. On la purifie par cristallisations dans l'éther. Elle forme des masses mamelonnées, très solubles dans l'alcool et l'éther; la chaleur la décompose avec formation de naphtalines bichlorées isomériques avec celles que donne la modification α.

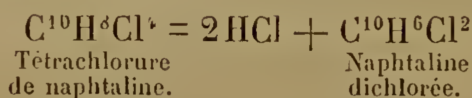
NAPHTALINES CHLORÉES.

1100. — La naphtaline donne facilement des produits de substitution; l'élément substituant se place de préférence dans la situation α, sauf dans le cas des dérivés sulfonés. Nous avons montré plus haut qu'un même élément peut donner avec la naphtaline soixante-quinze dérivés de substitution. Le nombre serait encore beaucoup plus grand si l'on supposait l'introduction dans la molécule de deux corps substituants différents. Nous nous contenterons donc de décrire ceux de ces composés qui présentent quelque importance.

L'α *chloronaphtaline* $C^{10}H^{7}Cl$ se produit par décomposition du dichlorure de naphtaline par la potasse alcoolique, mais on l'obtient plus aisément en dirigeant un courant de chlore dans la naphtaline bouillante, et fractionnant le produit. C'est un liquide incolore, bouillant à 260°, se combinant avec l'acide picrique en donnant un picrate fusible à 137°.

La β *chloronaphtaline* s'obtient en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le β naphtol ou sur le β naphtaline sulfonate de sodium. Elle cristallise en lamelles nacrées fusibles à 56°, bouillant à 264°.

La plus importante des *dichloronaphtalines* $C^{6}H^{6}Cl^{2}$ est la modification (1.4) que l'on prépare en dirigeant un courant de chlore dans une solution chloroformique d'α chloronaphtaline. Elle se forme également dans la décomposition par la chaleur du tétrachlorure de naphtaline :

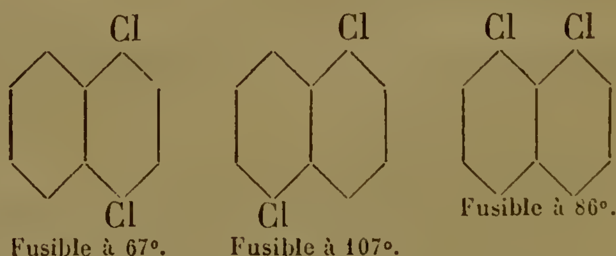


$$C^{10}H^{8}Cl^{4} = 2\,HCl + C^{10}H^{6}Cl^{2}$$

Elle se dépose de sa solution alcoolique en aiguilles soyeuses, fusibles à 67°, bouillant à 286-287°. L'acide azotique la convertit en acide dichlorophtalique.

On obtient un isomère du corps précédent par l'action du chlore sur l'α nitronaphtaline, ou du perchlorure de phosphore sur l'α dinitronaphtaline. Celui-ci cristallise en houppes fusibles à 107° donnant par oxydation l'acide o. chloro o. phtalique.

Enfin, on connaît une autre dichloronaphtaline, qui se forme par l'action du perchlorure de phosphore sur la β dinitronaphtaline, et qui cristallise en prismes rhomboédriques fusibles à 86°. Ce dernier composé donne par oxydation le même acide chlorophtalique que le précédent; mais l'étude de leurs dérivés nitrés permet d'assigner à ces isomères les formules :



Fusible à 67°. Fusible à 107°. Fusible à 86°.

Les autres dichloronaphtalines renfermant le chlore en situation β sont moins bien connues.

Enfin, dans l'action du chlore sur la naphtaline ou ses produits

de substitution, on obtient en outre des naphtalines de plus en plus chlorées, jusqu'à la *perchloronaphtaline* $C^{10}Cl^8$, qui forme de longues aiguilles fusibles à 203°, bouillant à 403° (Berthelot et Jungfleisch).

NAPHTALINES BROMÉES.

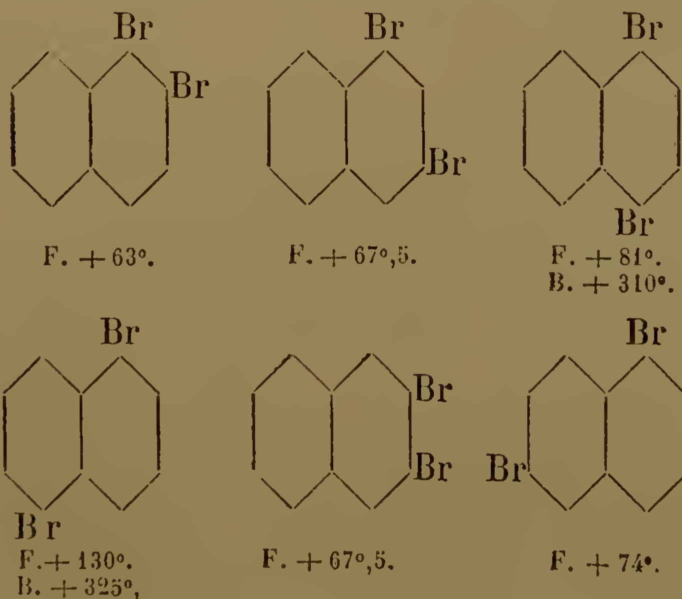
1101. — Le brome donne une série de composés absolument comparables aux dérivés chlorés que nous venons d'étudier; toutefois l'action du brome est moins énergique et donne moins facilement naissance aux termes supérieurs de la série. Notons enfin qu'il ne se forme pas de produits d'addition comparables aux chlorures de naphtaline, ou du moins que de tels composés ne s'obtiennent qu'avec les naphtalines chlorées ou bromées.

L'α *monobromonaphtaline* $C^{10}H^7Br$ obtenue en ajoutant la quantité calculée de brome à une solution de naphtaline dans le sulfure de carbone, est un liquide bouillant à 277°, se prenant dans un mélange réfrigérant en une masse fusible à + 4°. Son picrate fond à 134°.

La β *monobromonaphtaline* s'obtient par transposition moléculaire en chauffant une solution sulfocarbonique de la précédente avec du chlorure d'aluminium (Roux) ou en traitant le β naphtol par le bromure de phosphore.

Elle forme des cristaux orthorhombiques fusibles à 59°, bouillant à 280°, assez solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

Les *dibromonaphtalines* $C^{10}H^6Br^2$ bien connues offrent les constitutions et les constantes physiques exprimées dans le tableau suivant :



Le produit ultime de l'action du brome sur la naphtaline en présence d'une petite quantité d'iode est l'hexabromonaphtaline $C^{10}H^2Br^6$, qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 245°, assez solubles à chaud dans la benzine et le chloroforme, insolubles dans l'alcool et l'éther.

NITRONAPHTALINES.

1102. — La naphtaline se dissout dans l'acide azotique fumant en donnant l'α nitronaphtaline et des dérivés polynitrés si l'action est trop prolongée; mais le dérivé β ne peut être obtenu directement. La nitronaphtaline a pris dans ces dernières années une grande importance comme matière première de la naphtylamine et des matières colorantes qui en dérivent; aussi décrirons-nous sa préparation avec quelque détail.

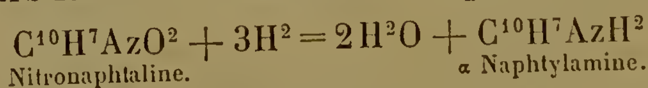
Dans l'industrie, on prépare la nitronaphtaline en mélangeant dans des vases de grès 100 p. de naphtaline avec 400 p. d'acide azotique à 36°. Il est très important d'agiter vivement le mélange, surtout au début, sans quoi la naphtaline s'agglomère, et échappe partiellement à l'action des acides; d'autre part, on modère la réaction en plaçant les vases en grès dans un courant d'eau que l'on règle de façon que sa température ne dépasse pas 50 à 60°.

Au bout de douze heures, on laisse refroidir, on décante l'acide faible qui, additionné d'acide sulfurique, servira à attaquer une nouvelle quantité de naphtaline; puis on lave à l'eau la nitronaphtaline qui s'est déposée, on la fond avec un peu d'eau, au moyen d'un courant de vapeur, et enfin on soumet à la presse hydraulique la masse solide qui se sépare par refroidissement.

Pour purifier la nitronaphtaline commerciale, il suffit de la faire cristalliser à plusieurs reprises dans le sulfure de carbone, puis dans l'alcool.

Elle cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 58°,5, bouillant à 304°. Sa densité à + 4° est 1,33. Elle est peu soluble à froid dans l'alcool, très soluble à chaud.

Les réducteurs la convertissent en α naphtylamine :

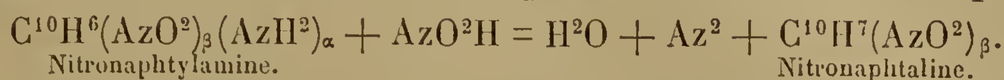


$$\underset{\text{Nitronaphtaline.}}{C^{10}H^7AzO^2} + 3H^2 = 2H^2O + \underset{\alpha\ \text{Naphtylamine.}}{C^{10}H^7AzH^2}$$

La potasse la transforme en nitronaphtol $C^{10}H^6(OH)(AzO^2)$.

Le perchlorure de phosphore remplace le groupe AzO^2 par du chlore en donnant l'α chloronaphtaline $C^{10}H^7Cl$. Enfin le mélange chromique l'oxyde avec formation d'acide nitrophtalique.

On obtient la β *nitronaphtaline* en décomposant l'*o. nitronaphtylamine* par le nitrite d'éthyle en présence d'acide sulfurique :

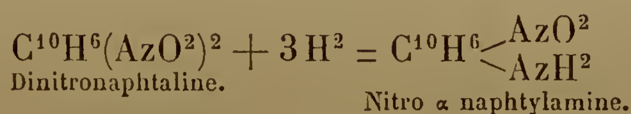


$$C^{10}H^6(AzO^2)_\beta(AzH^2)_\alpha + AzO^2H = H^2O + Az^2 + C^{10}H^7(AzO^2)_\beta.$$
Nitronaphtylamine. Nitronaphtaline.

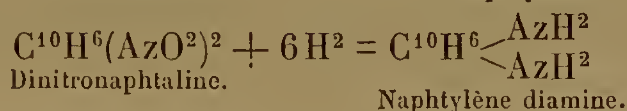
Elle cristallise en petites aiguilles jaunes, fusibles à 79°, volatiles avec la vapeur d'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Le zinc et l'acide acétique la transforment en β naphtylamine.

DINITRONAPHTALINES.

1103. — Lorsque l'on dissout la naphtaline dans 4 fois son poids d'acide azotique fumant et que l'on fait bouillir pendant quelques heures, on obtient un mélange de deux dinitronaphtalines que l'on peut séparer en lavant à l'eau le produit brut, puis l'épuisant par le sulfure de carbone, et agitant le résidu avec l'acétone froide qui dissout principalement le dérivé β. La partie insoluble, purifiée par cristallisations dans le xylène bouillant, constitue l'α *dinitronaphtaline* pure. Elle forme des aiguilles fusibles à 211°, peu solubles dans la plupart des dissolvants. Les réducteurs la convertissent en α naphtylène diamine et en nitro α naphtylamine



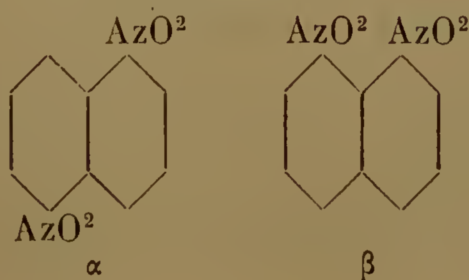
$$C^{10}H^6(AzO^2)^2 + 3H^2 = C^{10}H^6\begin{smallmatrix}<AzO^2\\<AzH^2\end{smallmatrix}$$
Dinitronaphtaline. Nitro α naphtylamine.



$$C^{10}H^6(AzO^2)^2 + 6H^2 = C^{10}H^6\begin{smallmatrix}<AzH^2\\<AzH^2\end{smallmatrix}$$
Dinitronaphtaline. Naphtylène diamine.

L'acide azotique la transforme en acide nitrophtalique, ce qui montre que les deux groupes AzO^2 ne sont pas dans le même noyau benzénique.

La β *dinitronaphtaline*, séparée de la précédente grâce à sa solubilité dans l'acétone, et purifiée par cristallisations, forme des tables rhombiques fusibles à 170°, beaucoup plus solubles que le dérivé α. L'oxydation par l'acide azotique étendu la transforme en acide dinitrophtalique fusible à 226°. On attribue à ces deux dinitronaphtalines les constitutions :



Enfin, on connaît une troisième dinitronaphtaline obtenue en traitant par l'acide nitreux la dinitro α naphtylamine. Celle-ci forme des aiguilles jaune d'or fusibles à 144°, facilement sublimables.

En traitant les dinitronaphtalines par un excès d'acides azotique et sulfurique fumants, on obtient des trinitro et tétranitronaphtalines. L'α *trinitronaphtaline* $C^{10}H^5(AzO^2)^3$ fond à 122° et se dissout facilement dans l'alcool, l'acide acétique et le chloroforme. La β *trinitronaphtaline* fond à 216° ; elle est très peu soluble dans le chloroforme ; la γ *trinitronaphtaline* fond à 147°. Elle est assez soluble dans le chloroforme, mais très peu dans l'alcool.

L'α *tétranitronaphtaline* $C^{10}H^4(AzO^2)^4$ se dépose de sa solution dans le chloroforme en prismes rhombiques très peu solubles, détonant sans fondre lorsque l'on les chauffe. On connaît un isomère, beaucoup plus soluble, fusible à 200° et détonant à une température un peu plus élevée.

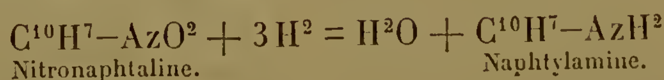
NAPHTYLAMINES.

Aux nitronaphtalines correspondent des composés amidés que l'on en dérive par réduction. Ces composés ont reçu le nom de *naphtylamines* quand ils ne renferment qu'un seul groupe AzH^2, et celui de *naphtylène-diamines* quand ils en contiennent deux.

Il y aura donc 2 naphtylamines $C^{10}H^7AzH^2$ correspondant aux deux nitronaphtalines. La plus importante est certainement l'α naphtylamine, aussi commencerons-nous par son étude et celle de ses dérivés.

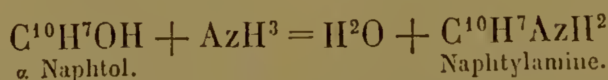
α NAPHTYLAMINE.

1104. — Ce composé important peut être obtenu par réduction de l'α nitronaphtaline (Zinin) :



$$\underset{\text{Nitronaphtaline.}}{C^{10}H^7-AzO^2} + 3H^2 = H^2O + \underset{\text{Naphtylamine.}}{C^{10}H^7-AzH^2}$$

mais elle prend également naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'α naphtol en présence de chlorure de zinc.



$$\underset{\alpha\ \text{Naphtol.}}{C^{10}H^7OH} + AzH^3 = H^2O + \underset{\text{Naphtylamine.}}{C^{10}H^7AzH^2}$$

La préparation industrielle de l'α naphtylamine se fait dans de grands cylindres en fonte munis d'agitateurs à palettes, sembla-

bles à ceux qui servent à la fabrication de l'aniline; toutefois, comme la naphtylamine est difficilement volatile, il est inutile de les munir d'appareils de condensation. On y chauffe à 80-90°, deux parties de nitronaphtaline avec une partie d'eau, et on y introduit, en agitant continuellement, deux parties de limaille de fer et une partie d'acide chlorhydrique. La masse s'échauffe fortement. Quand elle est revenue à 100°, on ajoute la quantité de chaux vive nécessaire pour saturer l'acide chlorhydrique que l'on a introduit, puis on étend la masse sur des plaques de tôle, et on la distille dans des fours spéciaux traversés par un courant de vapeur d'eau surchauffée. Il est nécessaire de maintenir les appareils condenseurs à une température de 60° environ pour éviter la cristallisation de la naphtylamine qui déterminerait des obstructions.

Pour l'obtenir pure, le meilleur procédé consiste à la transformer en acétonaphtalide, à purifier celui-ci par cristallisations, puis à le saponifier par la potasse.

La naphtylamine cristallise en aiguilles blanches fusibles à 50°, bouillant sans altération vers 300°. Elle a ordinairement une odeur fécale prononcée qu'elle perd par des purifications répétées. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

A l'abri de l'air et de la lumière, elle se conserve inaltérée, mais en flacons mal bouchés, elle se colore rapidement en brun rouge; ses solutions sont encore plus altérables. Avec les agents oxydants, elle donne les réactions suivantes, qui permettent de la caractériser : si l'on la chauffe vingt minutes environ avec de l'oxyde ou un sel mercurique, elle donne une belle matière colorante rouge, soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

Le permanganate de potassium, le bichromate, le nitrate d'argent, le chlorure d'or, le chlorure ferrique, donnent un précipité bleu qui passe peu à peu au pourpre (*naphtaméine*). Cette réaction est particulièrement facile par l'action du chlorure ferrique sur une solution de naphtylamine dans l'alcool faible (Piria).

Un mélange d'acides sulfurique et nitrique la convertit en un liquide rouge écarlate (H. Schiff).

Enfin l'azotite de sodium donne à froid dans le chlorhydrate de naphtylamine un précipité rouge brun, soluble en orangé dans l'alcool. Ce précipité se décompose à chaud en dégageant de l'azote. Il se dissout alors dans l'acide sulfurique en le colorant en bleu indigo.

La naphtylamine se dissout dans les acides, avec lesquels elle forme des sels bien définis. Le *chlorhydrate* $C^{10}H^7AzH^2HCl$ forme de fines aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Il est sublimable sans décomposition. Sa solution alcoolique donne avec le chlorure mercurique un *chloromercurate* $(C^{10}H^7AzH^2,HCl)^2,HgCl^2$ soluble dans l'alcool bouillant. On obtient de même le *chloroplatinate* $(C^{10}H^7,HCl)^2PtCl^4$, qui est un précipité jaune peu soluble dans l'eau, et encore moins dans l'alcool et l'éther.

ACÉTONAPHTALIDE.

1105. — L'anhydride acétique s'unit facilement avec la naphtylamine en donnant l'acétonaphtalide correspondant à l'acétanilide :



$$2C^{10}H^7AzH^2 + (C^2H^3O)^2O = C^{10}H^7AzHC^2H^3O + C^{10}H^7AzH^2C^2H^4O^2$$

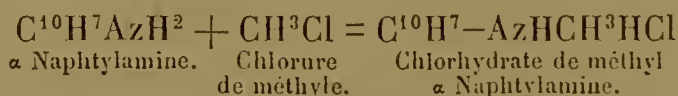
Naphtylamine. — Anhydride acétique. — Acétonaphtalide. — Acétate de naphtylamine.

On obtient plus facilement le même composé en faisant bouillir pendant plusieurs jours la naphtylamine avec un excès d'acide acétique cristallisable.

L'acétonaphtalide cristallise en belles aiguilles insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool. Elle fond à 159° et se sublime sans décomposition. La potasse alcoolique la dédouble en acétate et naphtylamine. Le brome et l'acide azotique l'attaquent facilement en donnant des dérivés bromés et nitrés qui se produisent sous plusieurs modifications isomériques.

MÉTHYLNAPHTYLAMINES.

1106. — La naphtylamine renferme le groupe AzH^2 ; c'est donc une base primaire, et l'on pourra remplacer un ou deux atomes du groupe AzH^2 par des restes alcooliques ou phénoliques, en appliquant les réactions qui nous ont permis d'obtenir les composés correspondants de l'aniline. Ainsi, on obtient les méthylnaphtylamines soit en traitant l'α naphtylamine par le chlorure ou l'iodure de méthyle :



$$C^{10}H^7AzH^2 + CH^3Cl = C^{10}H^7-AzHCH^3HCl$$

α Naphtylamine. — Chlorure de méthyle. — Chlorhydrate de méthyl α Naphtylamine.

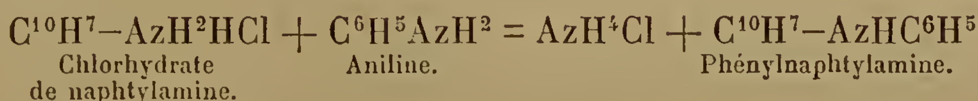
soit en chauffant à 180° son chlorhydrate avec l'alcool méthylique.

La *monométhylnaphtylamine* $C^{10}H^7AzHCH^3$ est un liquide huileux, bouillant à 293°, peu soluble dans l'eau, soluble dans la

plupart des autres dissolvants; elle se colore en rouge au contact de l'air. Elle se dissout facilement dans les acides, avec lesquels elle forme des sels cristallisés et stables.

La *diméthylnaphtylamine* $C^{10}H^7Az(CH^3)^2$ est un liquide jaune, doué d'une fluorescence verte, bouillant à 267°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Cette dernière solution est colorée en rouge violacé par le chlorure ferrique.

On obtient la *phénylnaphtylamine* $C^{10}H^7.AzH.C^6H^5$ en chauffant à 280° à l'autoclave du chlorhydrate de naphtylamine avec de l'aniline:

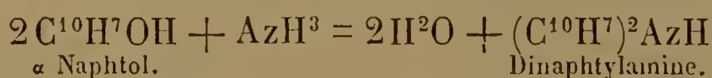


$$\underset{\text{Chlorhydrate de naphtylamine.}}{C^{10}H^7{-}AzH^2HCl} + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5AzH^2} = AzH^4Cl + \underset{\text{Phénylnaphtylamine.}}{C^{10}H^7{-}AzHC^6H^5}$$

Le produit de la réaction est épuisé à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique faible, lavé à l'eau bouillante, puis purifié par cristallisations dans l'alcool. La phénylnaphtylamine cristallise en prismes mamelonnés fusibles à 42°, bouillant à 226° sous une pression de $0^m,015$. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout sans altération dans l'acide sulfurique concentré. Cette solution passe au vert, puis au bleu, par addition d'une trace d'acide azotique (Ch. Girard et G. Vogt).

La *dinaphtylamine* $C^{10}H^7AzHC^{10}H^7$ se prépare de même en chauffant l'α naphtylamine avec son chlorhydrate à une température de 300°.

On peut également l'obtenir en chauffant l'α naphtol avec du chlorure de zinc ammoniacal (Benz) :

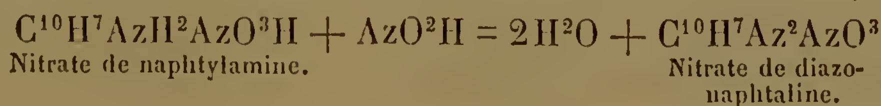


$$\underset{\alpha\ \text{Naphtol.}}{2C^{10}H^7OH} + AzH^3 = 2H^2O + \underset{\text{Dinaphtylamine.}}{(C^{10}H^7)^2AzH}$$

Elle cristallise en lamelles incolores fusibles à 110°, sublimables. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans les autres dissolvants. Elle forme un picrate, en aiguilles jaunes fusibles à 168°. L'acide azoteux la convertit en *nitrosodinaphtylamine* $(C^{10}H^7)^2Az{-}AzO$, fusible à 260° en se décomposant. La dinaphtylamine donne avec le chlorure ferrique un précipité vert.

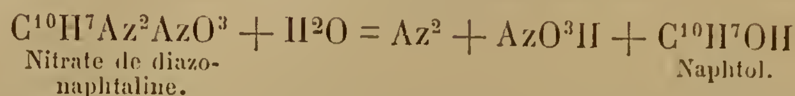
DÉRIVÉS AZOÏQUES DE LA NAPHTALINE.

1107. — L'acide nitreux réagit sur le nitrate de naphtylamine, et le convertit en *nitrate de diazonaphtaline* (P. Griess) :



$$\underset{\text{Nitrate de naphtylamine.}}{C^{10}H^7AzH^2AzO^3H} + AzO^2H = 2H^2O + \underset{\text{Nitrate de diazo-naphtaline.}}{C^{10}H^7Az^2AzO^3}$$

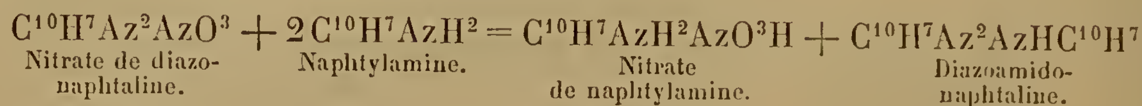
Celui-ci cristallise en aiguilles blanches, se décomposant avec explosion lorsque l'on les chauffe, facilement solubles dans l'eau. L'ébullition de la solution aqueuse donne du naphtol :



$$\underset{\text{Nitrate de diazo-naphtaline.}}{C^{10}H^7Az^2AzO^3} + H^2O = Az^2 + AzO^3H + \underset{\text{Naphtol.}}{C^{10}H^7OH}$$

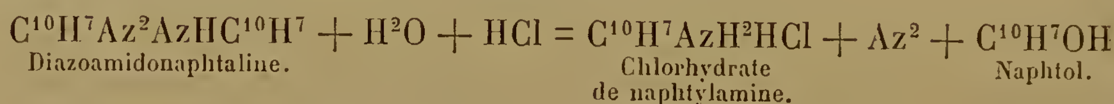
mais l'acide azotique mis en liberté réagit sur une partie du naphtol et le convertit en binitronaphtol.

Ce nitrate, traité par une solution de naphtylamine, s'y combine en donnant la *diazoamidonaphtaline :*



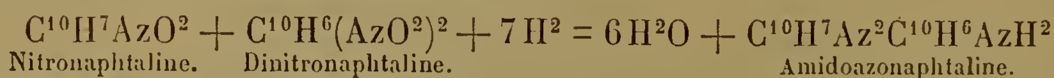
$$\underset{\text{Nitrate de diazo-naphtaline.}}{C^{10}H^7Az^2AzO^3} + \underset{\text{Naphtylamine.}}{2C^{10}H^7AzH^2} = \underset{\text{Nitrate de naphtylamine.}}{C^{10}H^7AzH^2AzO^3H} + \underset{\text{Diazoamido-naphtaline.}}{C^{10}H^7Az^2AzHC^{10}H^7}$$

Ce même composé se produit donc également dans l'action de l'acide azoteux ou des nitrites sur l'α naphtylamine. Il cristallise en lames jaunes fusibles à 100°, se décomposant à une température plus élevée, ne s'unissant pas avec les acides qui le décomposent en naphtylamine et naphtol :



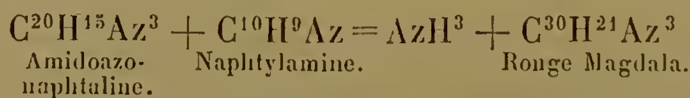
$$\underset{\text{Diazoamidonaphtaline.}}{C^{10}H^7Az^2AzHC^{10}H^7} + H^2O + HCl = \underset{\text{Chlorhydrate de naphtylamine.}}{C^{10}H^7AzH^2HCl} + Az^2 + \underset{\text{Naphtol.}}{C^{10}H^7OH}$$

L'*amidoazonaphtaline*(*azodinaphtyldiamine*) $C^{10}H^7Az^2C^{10}H^6AzH^2$ ne paraît pas se produire par transposition moléculaire du précédent. On l'obtient facilement en faisant réagir sur le chlorhydrate de naphtylamine un mélange de potasse et d'azotite de potassium. Elle prend également naissance par réduction d'un mélange de nitro et de dinitronaphtalines :



$$\underset{\text{Nitronaphtaline.}}{C^{10}H^7AzO^2} + \underset{\text{Dinitronaphtaline.}}{C^{10}H^6(AzO^2)^2} + 7H^2 = 6H^2O + \underset{\text{Amidoazonaphtaline.}}{C^{10}H^7Az^2C^{10}H^6AzH^2}$$

Elle cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 136°, non sublimables sans décomposition ; elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans les acides dilués avec lesquels elle forme des sels stables, fortement colorés en violet. Traitée par un excès de naphtylamine, elle s'y combine en donnant le *rouge de naphtylamine* ou *rouge Magdala :*



$$\underset{\text{Amidoazo-naphtaline.}}{C^{20}H^{15}Az^3} + \underset{\text{Naphtylamine.}}{C^{10}H^9Az} = AzH^3 + \underset{\text{Rouge Magdala.}}{C^{30}H^{21}Az^3}$$

Pour le préparer, on chauffe au bain de sable vers 150° 3 kilogr. d'amidoazonaphtaline avec 3 kilogr. de naphtylamine pulvérisée et 2k,500 d'acide acétique cristallisable.

La masse rougit peu à peu, et dès que l'on la voit passer au violet, on ajoute 200 grammes d'acide acétique, puis on coule la masse. On la dissout dans 500 litres d'eau additionnée d'acide chlorhydrique, on sature l'excès d'acide par le carbonate de sodium et on précipite par le sel marin le chlorhydrate de rosanaphtylamine.

Ce sel se dissout facilement dans l'eau et l'alcool, d'où il se dépose en belles aiguilles vertes. Il a pour formule $C^{30}H^{21}Az^3,HCl,H^2O$. Il n'est décomposé ni par l'ammoniaque ni même par la soude caustique; l'oxyde d'argent lui enlève son chlore et le remplace par un oxhydrile.

Ce composé possède donc les caractères des chlorures d'ammonium quaternaires. Il est employé en teinture; toutefois sa nuance est moins brillante que celle de la rosaniline.

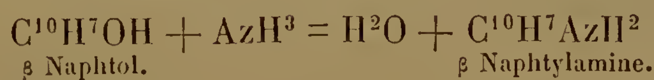
β NAPHTYLAMINE.

1108. — D'après ce que nous avons dit de l'isomérie des dérivés de la naphtaline, à l'α naphtylamine correspond un isomère, la β naphtylamine



qui donnera naissance à une série de composés isomères des précédents, et possédant la plus grande analogie de propriétés.

La naphtaline ne donnant pas directement de dérivé nitré dans la situation β, on prépare la β naphtylamine par l'action de l'ammoniaque sur le β naphtol :



$$\underset{\beta\ \text{Naphtol.}}{C^{10}H^7OH} + AzH^3 = H^2O + \underset{\beta\ \text{Naphtylamine.}}{C^{10}H^7AzH^2}$$

Cette préparation s'exécute en grand dans l'industrie, en partant soit du β naphtol lui-même, soit du dérivé sulfoné qui lui donne naissance.

On opère de la façon suivante : on chauffe le β naphtol avec 4 fois son poids de chlorure de calcium sec saturé de gaz ammoniac, d'abord deux heures à 230-250°, puis six heures à 270-280°. On obtient ainsi environ 80 p. 100 de β naphtylamine et 14 p. 100 de dinaphtylamine. On dissout le produit brut dans l'acide chlorhydrique chaud, qui laisse cette dernière et dissout la β naphtylamine et le β naphtol en excès, on ajoute un excès de soude caus-

tique, et on fait cristalliser dans la benzine la β naphtylamine précipitée.

Celle-ci forme des lamelles incolores, fusibles à 112°, bouillant à 294°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et ses solutions présentent une belle fluorescence bleue. Elle ne donne pas, comme son isomère, de réactions colorées avec le chlorure ferrique, le chlorure de chaux et l'acide nitreux.

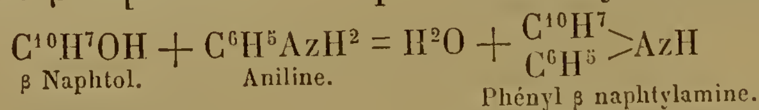
Elle se dissout dans les acides en formant des sels stables qui ne sont pas décomposés par l'eau. Son *chlorhydrate* $C^{10}H^7AzH^2,HCl$ cristallise en lamelles incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré. Son *nitrate* est peu soluble dans l'eau, son *picrate* forme de longues aiguilles jaunes très solubles dans l'alcool, fondant en se décomposant à 159°.

Lorsque l'on traite la β naphtylamine par l'anhydride acétique, ou que l'on la fait bouillir pendant longtemps avec de l'acide acétique cristallisable, elle se convertit en *acéto β naphtalide* $C^{10}H^7.AzHC^2H^3O$, qui cristallise en lamelles brillantes fusibles à 132°, facilement décomposables par les alcalis en régénérant la β naphtylamine.

NAPHTYLAMINES SECONDAIRES.

1109. — La β naphtylamine est une base primaire, et les atomes d'hydrogène du groupe AzH^2 peuvent y être remplacés par des radicaux alcooliques ou phénoliques, en donnant des bases secondaires ou tertiaires.

On obtient la *phényl β naphtylamine* en chauffant douze heures à 180° 11 p. de β naphtol avec 10 p. de chlorhydrate d'aniline :



$$\underset{\beta\ \text{Naphtol.}}{C^{10}H^7OH} + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5AzH^2} = H^2O + \underset{\text{Phényl } \beta \text{ naphtylamine.}}{\begin{matrix}C^{10}H^7\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>\!AzH}$$

Le produit de la réaction est épuisé par la soude caustique qui dissout l'excès de β naphtol, puis purifié par cristallisation dans la benzine. Elle s'en dépose en tables fusibles à 108°, bouillant sans décomposition à 395°. Elle se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine. Lorsque l'on traite ces solutions par le gaz chlorhydrique ou par l'acide picrique, il se précipite des sels qui se décomposent par ébullition avec l'eau.

Si dans la préparation précédente, on remplace le chlorhydrate d'aniline par ceux d'α ou de β naphtylamines, on obtient les dinaphtylamines correspondantes. Ces réactions réussissent mieux

en présence de chlorure de zinc, qui agit comme déshydratant.

La ββ *dinaphtylamine* $\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^{10}H^7 \end{matrix}$>AzH cristallise en lamelles brillantes fusibles à 170°, bouillant sans décomposition à une haute température, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans la benzine et l'acide acétique bouillant. Son *chlorhydrate* est décomposé par l'eau ; son *picrate* fond à 164°.

Son isomère l'αβ *dinaphtylamine* cristallise en prismes incolores fusibles à 110-111°, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles à chaud ainsi que dans l'éther et la benzine. Son *picrate* fond à 172°.

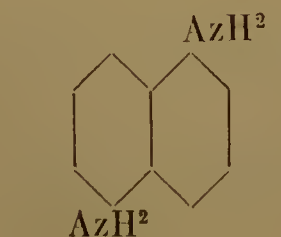
NAPHTYLÈNE-DIAMINES.

1110. — Aux dinitronaphtalines correspondent les diamidonaphtalines, qui sont connues sous le nom de *naphtylène-diamines*.

Parmi celles-ci, nous n'en décrirons que deux, qui correspondent à l'α et à la β dinitronaphtaline. La première s'obtient en dissolvant la dinitronaphtaline fusible à 211° dans l'alcool ammoniacal, saturant d'hydrogène sulfuré et faisant bouillir la liqueur ; on sépare par filtration le soufre qui se précipite. Par refroidissement, la naphtylène-diamine se précipite. Elle cristallise en lamelles incolores, fusibles à 189°, bouillant au-dessus de 200°, solubles en violet dans l'acide sulfurique concentré ; le chlorure ferrique précipite ses solutions en bleu violacé. Elle forme un chlorhydrate $C^{10}H^6(AzH^2)^2 2HCl$, peu soluble dans l'alcool, et qui se colore rapidement au contact de l'air.

Son isomère s'obtient par réduction de la β dinitronaphtaline au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore. Elle cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 66°,5, sublimables, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau ; le chlorure ferrique colore sa solution en brun. L'azotite de sodium y donne naissance à un précipité rouge, soluble dans la benzine.

D'après les formules de constitution des dérivés nitrés correspondants, ces naphtylène-diamines seront représentées par les schémas :



α Naphtylène-diamine.



β Naphtylène-diamine.

ACIDES NAPHTALINE SULFONIQUES.

1111. — Ce fut Faraday qui découvrit les dérivés monosulfonés de la naphtaline. L'étude de ces composés fut reprise par Laurent, puis par Merz et Weith, qui indiquèrent les conditions précises où chacun de ces composés se forme de préférence. Aujourd'hui, la préparation de ces corps absorbe la presque totalité de la naphtaline que produit l'industrie; ils servent en effet de matière première pour la préparation des naphtols et des naphtylamines et, par suite, des matières colorantes dérivées de la naphtaline.

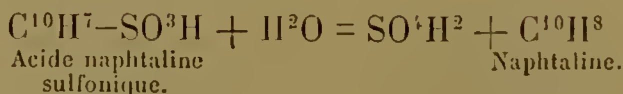
On peut, du reste, obtenir à volonté l'acide α ou l'acide β sulfoné; le premier se produit de préférence lorsque l'on opère à basse température et avec l'acide sulfurique ordinaire; le second se forme seul à température élevée et avec un acide riche en anhydride.

ACIDE NAPHTALINE α SULFONIQUE $C^{10}H^7—SO^3H$

1112. — Pour préparer l'acide α sulfonique, on chauffe à 90° 3 parties d'acide sulfurique ordinaire avec 4 parties de naphtaline, pendant 10 heures. Après refroidissement, on verse la solution dans 10 fois son poids d'eau, on décante pour séparer la naphtaline inattaquée qui se précipite, puis on sature par le carbonate de plomb, et on épuise le dépôt par l'eau bouillante. Il se dépose des croûtes cristallines formées par le sel β, tandis que le sel α, plus soluble, reste dans les eaux mères. Celles-ci sont fortement colorées, mais lorsqu'on les abandonne quelques jours au contact de l'air, elles laissent déposer des flocons rouges, et la liqueur fournit, par évaporation, le sel α complètement incolore. Pour séparer entièrement celui-ci du sel β, on le redissout dans l'alcool, où le sel β est insoluble, et enfin on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide α naphtaline sulfonique cristallise confusément en prismes déliquescents fusibles vers 90°, se décomposant à une température plus élevée, en donnant de la naphtaline. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

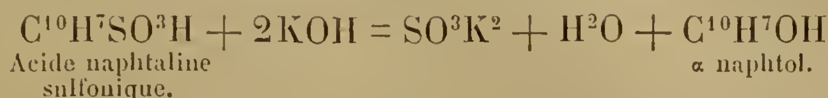
Chauffé à 200° avec l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en régénérant la naphtaline :



$$C^{10}H^7—SO^3H + H^2O = SO^4H^2 + C^{10}H^8$$

Acide naphtaline sulfonique. — Naphtaline.

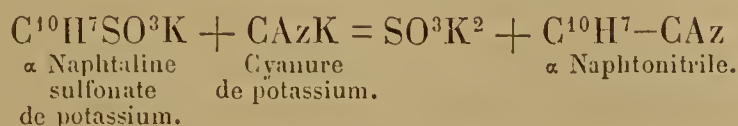
La potasse en fusion le convertit en α naphtol :



$$C^{10}H^7SO^3H + 2KOH = SO^3K^2 + H^2O + C^{10}H^7OH$$

Acide naphtaline sulfonique. — α naphtol.

Distillé avec du cyanure de potassium, il donne l'α naphtonitrile :



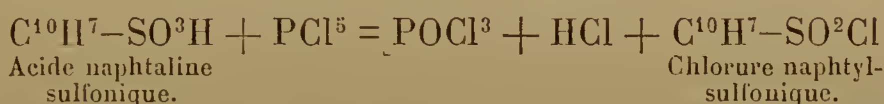
$$C^{10}H^7SO^3K + CAzK = SO^3K^2 + C^{10}H^7{-}CAz$$

α Naphtaline sulfonate de potassium. — Cyanure de potassium. — α Naphtonitrile.

Lorsque l'on chauffe le sel de plomb de l'acide α avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, il subit une transposition moléculaire et se convertit en sel β.

Le *sel de potassium* $C^{10}H^7SO^3K,H^2O$ est soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'où il se dépose en aiguilles soyeuses. Le *sel de baryum* $[C^{10}H^7SO^3]^2Ba,H^2O$ cristallise en tables peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'eau et l'alcool chaud. Le *sel de plomb* $[C^{10}H^7SO^3]^2Pb,3H^2O$ est soluble dans 27 parties d'eau froide et dans 11 parties d'alcool.

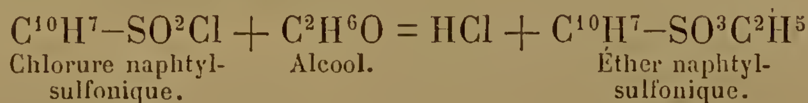
Le perchlorure de phosphore réagit sur les naphtylsulfonates en donnant le *chlorure naphtylsulfonique :*



$$C^{10}H^7{-}SO^3H + PCl^5 = POCl^3 + HCl + C^{10}H^7{-}SO^2Cl$$

Acide naphtaline sulfonique. — Chlorure naphtylsulfonique.

qui cristallise en aiguilles soyeuses incolores, fusibles à 65°, solubles dans l'éther et la benzine, insolubles dans l'eau et l'alcool, qui le décomposent à chaud :



$$C^{10}H^7{-}SO^2Cl + C^2H^6O = HCl + C^{10}H^7{-}SO^3C^2H^5$$

Chlorure naphtylsulfonique. — Alcool. — Éther naphtylsulfonique.

Cet éther cristallise en lamelles incolores, fusibles à basse température, et restant facilement en surfusion ; il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

Le chlorure naphtylsulfonique est facilement décomposé par l'ammoniaque avec formation d'une amide $C^{10}H^7SO^2AzH^2$, qui cristallise en prismes quadratiques fusibles à 150°.

ACIDE NAPHTALINE β SULFONIQUE.

1113. — Nous avons vu que l'acide naphtaline β sulfonique prend naissance en petite quantité dans la préparation de l'acide α ; mais on peut l'obtenir seul en chauffant à 150° la naphtaline avec

4 parties d'acide sulfurique à 40 pour 100 d'anhydride. Le produit de la réaction est versé après refroidissement dans 20 fois son poids d'eau, saturé par la chaux, filtré et précipité par le carbonate de sodium. Enfin, on évapore le sel de sodium ainsi formé.

L'acide naphtaline β sulfonique ressemble beaucoup à son isomère ; toutefois, il n'est pas décomposé par l'acide chlorhydrique à 200° ; de même il résiste beaucoup mieux à l'oxydation. Les β naphtylsulfonates sont moins solubles et plus stables que leurs isomères.

Le *sel de potassium* $C^{10}H^7SO^3K$ forme de fines aiguilles assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Le *sel de baryum* est peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool. Celui *de plomb* forme des tables solubles dans 115 parties d'eau froide et 305 parties d'alcool. L'acide β sulfoné forme, comme l'acide α, un *chlorure* $C^{10}H^7SO^2Cl$ en prismes fusibles à 77°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. L'ammoniaque le convertit en sulfamide.

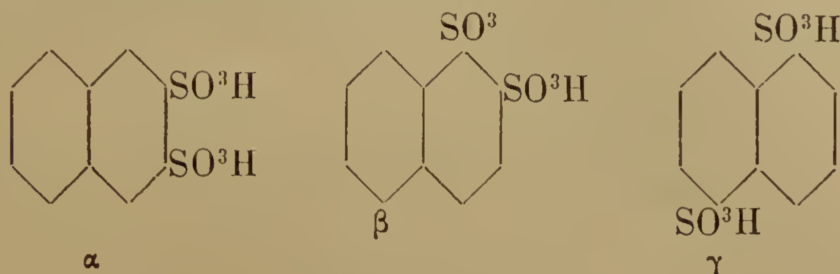
ACIDES NAPHTYLÈNE DISULFONIQUES.

1114. — Lorsque l'on chauffe pendant longtemps à 160° la naphtaline avec un acide sulfurique riche en anhydride, on obtient un mélange de trois acides disulfonés, que l'on peut séparer grâce à l'inégale solubilité de leurs sels de calcium, l'acide α étant le plus soluble. Pour arriver à séparer les deux autres, il est préférable de les transformer en chlorures et de faire cristalliser ceux-ci dans la benzine. Celui de l'acide α y est très soluble, tandis que celui de l'acide β y est presque insoluble.

L'acide α *naphtylène disulfonique* forme de longues aiguilles déliquescentes. Son *sel de calcium* $C^{10}H^6(SO^3)^2Ca,6H^2O$ forme des aiguilles brillantes, solubles dans 6 parties d'eau à 18°. Chauffé avec du perchlorure de phosphore, il fournit la naphtaline bichlorée fusible à 140°,5. Son *chlorure* $C^{10}H^6(SO^2Cl)^2$ se dépose de sa solution benzénique en lamelles transparentes fusibles à 157°, solubles dans 7 parties de benzine à 14°.

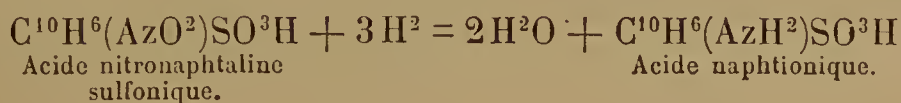
L'*acide* β *naphtaline disulfonique* forme de petites aiguilles brillantes très solubles. Le *sel de calcium* cristallise difficilement; on le précipite de sa solution aqueuse par l'alcool, et alors il se dissout difficilement dans l'eau. Le *chlorure* $C^{10}H^6(SO^2Cl)^2$ forme de grandes lamelles minces, fusibles à 226°, solubles à 14° dans 220 parties de benzine.

L'*acide* γ ressemble à ses deux isomères; le *sel de calcium* est peu soluble, son *chlorure* cristallise en prismes fusibles à 125°. Le perchlorure de phosphore le convertit en une dichloronaphtaline fusible à 107°. Ces transformations permettent d'attribuer à ces acides les constitutions suivantes :



ACIDE NAPHTIONIQUE.

1115. — L'α nitronaphtaline se dissout dans l'acide sulfurique en donnant un *acide nitronaphtaline sulfonique* $C^{10}H^6(AzO^2)SO^3H$ que les réducteurs convertissent en acide amidonaphtaline sulfonique ou naphtionique (Laurent).



$$\underset{\text{Acide nitronaphtaline sulfonique.}}{C^{10}H^6(AzO^2)SO^3H} + 3H^2 = 2H^2O + \underset{\text{Acide naphtionique.}}{C^{10}H^6(AzH^2)SO^3H}$$

Le même composé prend naissance lorsque l'on traite la naphtylamine par le sulfite d'ammonium (Piria). On le prépare en chauffant au bain de sable 200 grammes de nitronaphtaline dissous dans l'alcool avec une solution concentrée de sulfite d'ammonium; on ajoute peu à peu du carbonate d'ammonium de façon à redissoudre les cristaux de bisulfite qui se déposent dans le ballon, et on continue à chauffer jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus par addition d'eau. Par refroidissement, le liquide se sépare en deux couches; la supérieure est une solution alcoolique de naphtionate et de thionaphtamate d'ammonium. On la sépare et on la distille ; le thionaphtamate cristallise par refroidissement. Les eaux mères incristallisables précipitent l'acide naphtionique par addition d'acide chlorhydrique. Enfin il est purifié par transformation en sel de sodium et cristallisation de celui-ci.

L'acide naphtionique cristallise en prismes soyeux, incolores, insolubles dans l'eau froide et l'alcool, un peu solubles dans l'eau bouillante. Lorsqu'il est humide, il s'oxyde énergiquement au contact de l'air. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas à 200°; les oxydants le détruisent immédiatement.

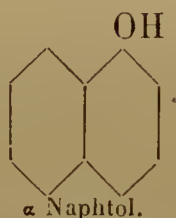
Ce composé forme des sels bien cristallisés avec les bases;

il ne s'unit pas avec les acides. Le *sel d'ammonium* est très soluble dans l'eau et cristallise difficilement. Le *sel de sodium* $C^{10}H^6(AzH^2)SO^3Na,4H^2O$ cristallise en prismes transparents, très solubles dans l'eau et l'alcool. Il perd son eau de cristallisation à 130°. *Celui de calcium* $[C^{10}H^6(AzH^2)SO^3]^2Ca,8H^2O$ forme des lamelles blanches clinorhombiques très solubles dans l'eau, à peu près insolubles dans l'alcool.

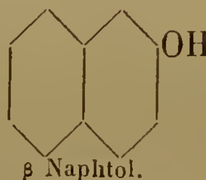
L'acide naphtionique est utilisé dans l'industrie des matières colorantes pour l'obtention de la roccelline et du rouge Congo.

NAPHTOLS.

Les naphtols sont les phénols correspondants à la naphtaline. D'après ce que nous avons dit de l'isomérie des dérivés de substitution de la naphtaline, ces composés peuvent exister sous deux modifications :



α Naphtol.

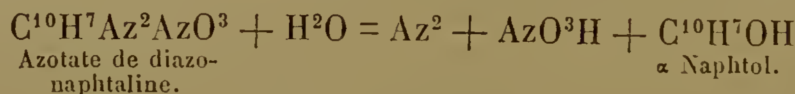


β Naphtol.

qui prennent naissance par fusion avec la potasse des dérivés sulfonés correspondants. Ces deux corps, que l'industrie prépare aujourd'hui en grande quantité, sont devenus le point de départ d'un grand nombre de matières colorantes artificielles.

α NAPHTOL.

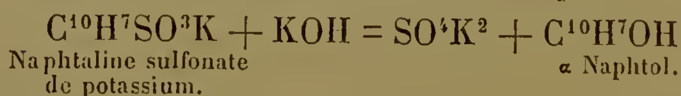
1116. — L'α naphtol a été découvert par P. Griess dans la décomposition par l'eau bouillante de l'azotate de diazonaphtaline :



$$C^{10}H^7Az^2AzO^3 + H^2O = Az^2 + AzO^3H + C^{10}H^7OH$$

Azotate de diazonaphtaline. — α Naphtol.

Wurtz et Dusart l'obtinrent en traitant par la potasse fondante le naphtaline sulfonate de sodium, procédé qui est encore suivi aujourd'hui dans la préparation de ce corps :



$$C^{10}H^7SO^3K + KOH = SO^4K^2 + C^{10}H^7OH$$

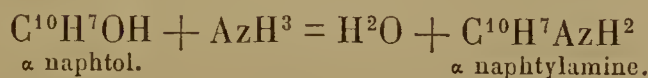
Naphtaline sulfonate de potassium. — α Naphtol.

On le purifie en le distillant dans un courant de vapeur d'eau, puis le faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

Il forme des aiguilles brillantes, d'une odeur rappelant celle du

phénol, fusibles à 94°, bouillant à 278°; il est peu soluble dans l'eau, même bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Sa solution aqueuse se colore en violet par le chlorure de chaux; le perchlorure de fer la précipite en rouge violacé. Lorsqu'on le chauffe avec du chlorure de zinc ammoniacal, il fournit de l'α naphtylamine :



$$C^{10}H^7OH + AzH^3 = H^2O + C^{10}H^7AzH^2$$

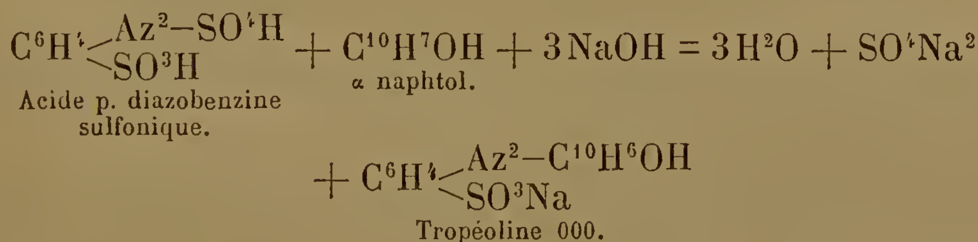
α naphtol. α naphtylamine.

Il se dissout facilement dans les alcalis; l'iodure d'éthyle réagit sur cette solution en donnant l'*éthylnaphtol* $C^{10}H^7OC^2H^5$, liquide oléagineux bouillant à 270°. L'*éther méthylique* $C^{10}H^7OCH^3$ se prépare de même; il bout à 265°.

Les anhydrides acides convertissent de même le naphtol en ses éthers. L'*éther acétique* $C^{10}H^7OC^2H^3O$ cristallise en tables fusibles à 49°, solubles dans l'alcool et l'éther, se saponifiant déjà par ébullition avec l'eau. Le benzoate de naphtyle $C^{10}H^7OC^7H^5O$ s'obtient en chauffant l'α naphtol avec le chlorure de benzoyle. Il forme des prismes fusibles à 56°.

TROPÉOLINE 000.

1117. — L'α naphtol réagit sur l'acide p. diazobenzine sulfonique en donnant une belle matière colorante orangée connue sous le nom d'*orangé* n° 1 ou *tropéoline* 000 :



$$C^6H^4\begin{cases}Az^2-SO^4H\\SO^3H\end{cases} + C^{10}H^7OH + 3NaOH = 3H^2O + SO^4Na^2 + C^6H^4\begin{cases}Az^2-C^{10}H^6OH\\SO^3Na\end{cases}$$

Acide p. diazobenzine sulfonique. α naphtol. Tropéoline 000.

On opère de la façon suivante : On dissout 4 kilogrammes d'acide sulfanilique dans 300 litres d'eau additionnée de 1k,200 de carbonate de sodium; on refroidit à 0°, et on y ajoute une solution de 2 kilogrammes de nitrite de sodium dans 80 litres d'eau, puis on y verse lentement 2k,4 d'acide sulfurique dilué dans 20 litres d'eau. Une fois le mélange effectué et refroidi, on y mélange une solution de 3k,300 d'α naphtol dans 250 litres d'eau additionnée de 2k,600 de soude, puis un excès de sel marin qui précipite la matière colorante, que l'on fait recristalliser dans l'eau.

Ce sel forme de belles aiguilles rouges.

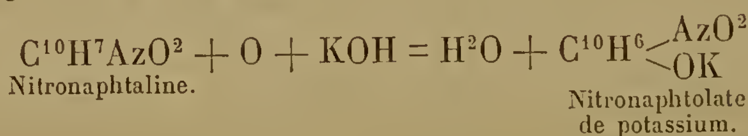
INDOPHÉNOL.

1118. — On emploie également en teinture l'*indophénol* correspondant à l'α naphtol, que l'on prépare en dissolvant 10 kilogrammes de nitroso-diméthylaniline dans 1000 litres d'eau, chauffant à 50° et ajoutant peu à peu 10 kilogrammes de poudre de zinc. Une fois la réduction terminée, on filtre et on ajoute une solution de 12 kilogrammes d'α naphtol dans 200 litres d'eau additionnée de 12 kilogrammes de soude et de 10 kilogrammes de bichromate de potassium. L'acide acétique précipite de cette solution une substance bleu foncé qui a reçu le nom d'indophénol.

Ce corps est peu soluble dans l'eau, soluble en bleu foncé dans l'alcool et l'éther. Les réducteurs le convertissent en un leucodérivé stable au contact de l'air en milieu acide, mais absorbant facilement l'oxygène en présence des alcalis en régénérant l'indophénol.

NITRONAPHTOLS.

1119. — Le *nitronaphtol* $C^{10}H^6(AzO^2)(OH)$ a été obtenu par Dusart en chauffant à 140° un mélange de 1 partie de nitronaphtaline, 1 partie de potasse, 2 parties de chaux éteinte, et y faisant passer lentement un courant d'air :



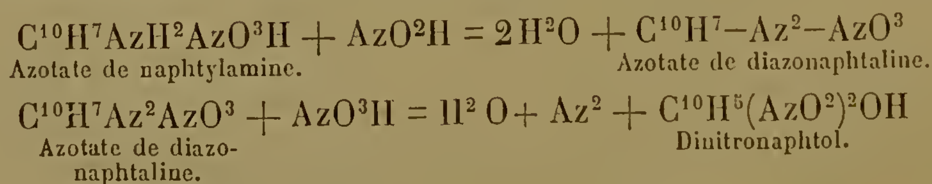
$$C^{10}H^7AzO^2 + O + KOH = H^2O + C^{10}H^6\begin{matrix}<AzO^2\\<OK\end{matrix}$$

Nitronaphtaline. — Nitronaphtolate de potassium.

Le produit de la réaction dissous dans l'eau est précipité par un acide et purifié par cristallisations dans l'eau.

Ce même composé peut être obtenu par oxydation du nitrosonaphtol. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 164°, très solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Son *sel de potassium* $C^{10}H^6(AzO^2)OK$ forme de petits cristaux orangés très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther.

Le *binitronaphtol* prend naissance par suite d'une réaction complexe, lorsque l'on traite la naphtylamine par l'acide azoteux :



$$C^{10}H^7AzH^2AzO^3H + AzO^2H = 2H^2O + C^{10}H^7{-}Az^2{-}AzO^3$$

Azotate de naphtylamine. — Azotate de diazonaphtaline.

$$C^{10}H^7Az^2AzO^3 + AzO^3H = H^2O + Az^2 + C^{10}H^5(AzO^2)^2OH$$

Azotate de diazonaphtaline. — Dinitronaphtol.

On l'obtient également en dissolvant l'α naphtol dans l'acide

sulfurique concentré et ajoutant peu à peu de l'acide azotique. La liqueur se colore en rose, et par refroidissement il se sépare des cristaux que l'on lave à l'eau froide et que l'on fait recristalliser dans le chloroforme.

Le dinitronaphtol forme de belles aiguilles jaunes fusibles à 138°, insolubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. C'est un acide énergique, qui décompose les carbonates. Le *sel d'ammonium* $C^{10}H^5(AzO^2)^2OAzH^4,H^2O$ forme de fines aiguilles jaunes assez solubles dans l'eau, peu solubles dans le chlorure d'ammonium. Le *sel de calcium* $[C^{10}H^5(AzO^2)^2O]^2Ca,6H^2O$ forme de longues aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau.

On rencontre dans le commerce sous le nom de *jaune d'or* ou *jaune Martius* le sel de sodium du dinitronaphtol. Ce composé teint la soie et la laine sans mordant comme l'acide picrique, mais sa nuance est franchement jaune. Il a un pouvoir colorant considérable, car 1 kilogramme de jaune suffit pour teindre 200 kilogrammes de laine en jaune intense.

Le dérivé sulfonique du dinitronaphtol est connu sous le nom de *jaune de naphtol* ou *jaune solide*. On le prépare en chauffant à 50° 10 kilogrammes d'α naphtol avec 20 kilogrammes d'acide sulfurique fumant (à 25 p. 100 d'anhydride). On ajoute peu à peu 18 kilogrammes d'acide fumant (à 70 p. 100 d'anhydride), et on chauffe jusqu'à ce qu'une prise d'essai, additionnée d'acide azotique, ne précipite plus en jaune par addition d'eau. On étend alors d'eau à 100 litres et on ajoute 25 kilogrammes d'acide azotique. L'acide dinitronaphtol sulfonique se dépose par refroidissement.

DÉRIVÉS AMIDÉS DE L'α NAPHTOL.

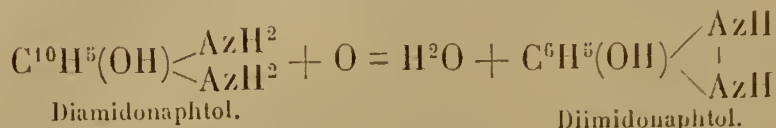
1120. — Lorsque l'on réduit le dinitronaphtol au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il se dépose par refroidissement de la liqueur de beaux prismes jaunes qui sont un *chlorostinnate de diamidonaphtol* :



$$C^{10}H^5(OH)(AzH^2HCl)^2SnCl^2H^2O.$$

L'hydrogène sulfuré le décompose, mais on ne peut obtenir le chlorhydrate correspondant. Cette solution, additionnée d'un excès d'acide sulfurique donne le *sulfate de diamidonaphtol*, en aiguilles incolores très altérables.

Les sels de diamidonaphtol s'oxydent au contact de l'air en devenant rouges; il se forme alors du diimidonaphtol :



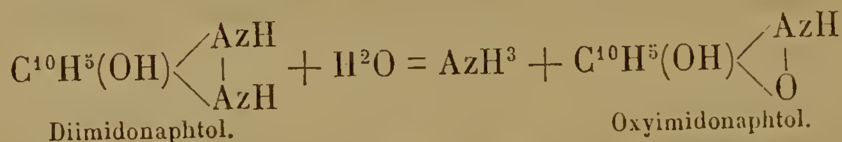
$$C^{10}H^5(OH)\langle{}^{AzH^2}_{AzH^2} + O = H^2O + C^6H^5(OH)\langle{}^{AzH}_{AzH}$$

Diamidonaphtol. Diimidonaphtol.

Le meilleur procédé de préparation de ce corps consiste à chauffer dans une cornue spacieuse 1 partie d'α dinitronaphtol, 2 parties d'étain et 7 parties d'acide chlorhydrique. Il s'établit une réaction violente. On éteint alors le feu, on étend de son volume d'eau chaude, et on ajoute des lames de zinc pour précipiter l'étain, puis on traite la liqueur filtrée par le chlorure ferrique tant qu'il se produit un précipité de chlorhydrate de diimidonaphtol. On purifie celui-ci par cristallisations dans l'eau, et on précipite la base libre par addition d'ammoniaque.

Le *diimidonaphtol* cristallise en aiguilles incolores, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Son chlorhydrate forme des prismes d'un rouge foncé par transparence, verts par réflexion.

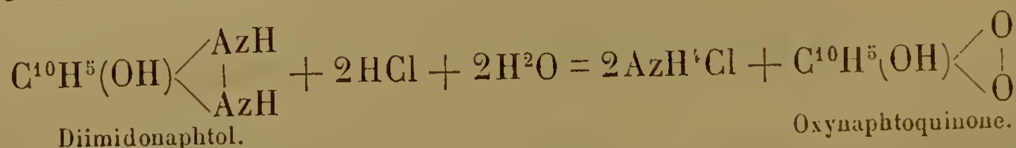
L'ébullition avec l'eau remplace dans le diimidonaphtol un groupe AzH par un atome d'oxygène :



$$C^{10}H^5(OH)\langle{}^{AzH}_{AzH} + H^2O = AzH^3 + C^{10}H^5(OH)\langle{}^{AzH}_{O}$$

Diimidonaphtol. Oxyimidonaphtol.

Le second groupe AzH peut de même être substitué par un atome d'oxygène lorsque l'on fait bouillir le diimidonaphtol avec un acide concentré :



$$C^{10}H^5(OH)\langle{}^{AzH}_{AzH} + 2HCl + 2H^2O = 2AzH^4Cl + C^{10}H^5(OH)\langle{}^{O}_{O}$$

Diimidonaphtol. Oxynaphtoquinone.

L'*oxyimidonaphtol* cristallise en aiguilles rougeâtres peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther. L'oxynaphtoquinone sera décrite plus loin.

DÉRIVÉS SULFONÉS DE L'α NAPHTOL.

1121. — On obtient l'*acide α naphtol monosulfonique* $C^{10}H^6(OH)SO^3H$, en chauffant au bain-marie 1 partie d'α naphtol avec 2 parties d'acide sulfurique jusqu'à ce que tout soit soluble dans l'eau. On verse alors dans une grande masse d'eau, on sature

par le carbonate de plomb et on purifie le sel de plomb par cristallisations, puis on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide libre cristallise en aiguilles blanches, déliquescentes, fusibles à 101°, très solubles dans l'eau et l'alcool; l'acide azotique fumant le transforme en acide α dinitronaphtol sulfonique.

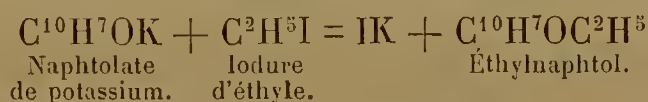
β NAPHTOL.

1122. — Le β napthol se prépare industriellement en grande quantité par fusion du β naphtaline sulfonate de sodium avec la soude caustique. Le produit de la réaction est dissous dans l'eau, acidulé par l'acide sulfurique et distillé avec la vapeur d'eau. Le β naphtol se condense avec l'eau distillée (Schaeffer).

Liebermann et Palm l'ont obtenu en chauffant avec de l'eau du sulfate de diazonaphtaline préparé au moyen de la naphtylamine.

Il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 123°, bouillant à 285°, sublimables. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans les autres dissolvants. Le chlorure de chaux colore sa solution en jaune.

Il se dissout dans les alcalis en donnant les β naphtolates. Les iodures alcooliques le transforment en éthers :



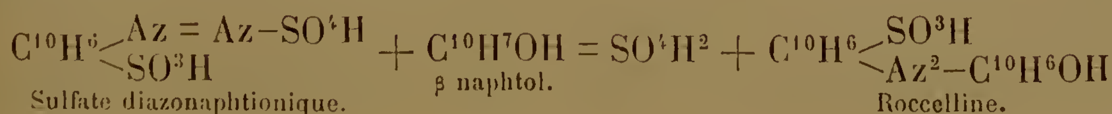
$$\underset{\text{Naphtolate de potassium.}}{C^{10}H^7OK} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} = IK + \underset{\text{Éthylnaphtol.}}{C^{10}H^7OC^2H^5}$$

Le β *éthylnaphtol* forme une masse cristalline fusible à 83°, insoluble dans l'eau; il a l'odeur d'ananas.

Les anhydrides acides donnent avec le β naphtol des éthers; l'*acétate de naphtyle* $C^{10}H^7,OC^2H^3O$ cristallise en aiguilles brillantes qui se décomposent par ébullition avec l'eau. Le *benzoate de naphtyle* $C^{10}H^7OC^7H^5O$ fond à 107°; il est très soluble dans l'éther.

MATIÈRES COLORANTES DU β NAPHTOL.

1123. — Comme tous les phénols, le β naphtol s'unit aux composés diazoïques en donnant des matières colorantes. Si l'on traite le β naphtol ou son dérivé sulfoné par le dérivé diazoïque de l'acide naphtionique (voir § **1115**) :

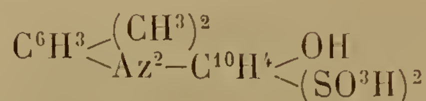


$$\underset{\text{Sulfate diazonaphtionique.}}{C^{10}H^6 \begin{cases} Az = Az-SO^4H \\ SO^3H \end{cases}} + \underset{\beta\text{ naphtol.}}{C^{10}H^7OH} = SO^4H^2 + \underset{\text{Roccelline.}}{C^{10}H^6 \begin{cases} SO^3H \\ Az^2-C^{10}H^6OH \end{cases}}$$

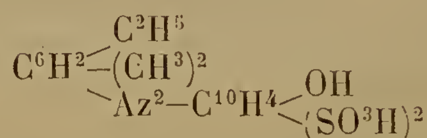
on obtient une belle matière colorante dont le sel de soude est vendu sous le nom de *rouge solide* ou de *roccelline*. L'acide libre est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool.

L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en violet.

Le *ponceau* 2R s'obtient en traitant l'acide β naphtol disulfonique par le dérivé diazoïque de la m. xylidine. Il a pour formule :

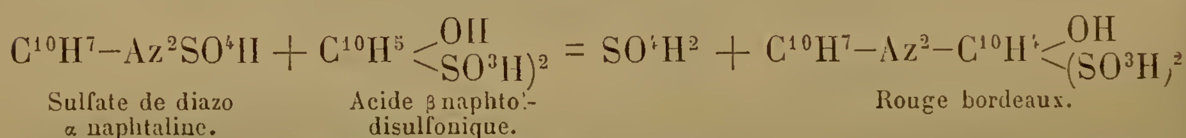


Le *ponceau* 3R se prépare de même en remplaçant la xylidine par la cymidine. Sa formule est donc :



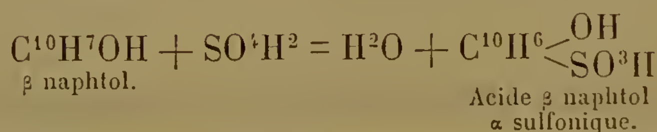
Ce ponceau a remplacé complètement la cochenille dans ses applications.

Enfin, on désigne sous le nom de *rouges Bordeaux* des matières colorantes d'un rouge violacé obtenues en traitant une solution acide de sulfate d'α naphtylamine par le nitrite de sodium, et ajoutant de l'acide β naphtoldisulfonique.



DÉRIVÉS SULFONÉS DU β NAPHTOL.

1124. — Lorsque l'on traite à 60° le β naphtol par l'acide sulfurique, on obtient un acide β *naphtol sulfonique* :



Le sel de sodium de cet acide est employé dans la préparation de matières colorantes rouges, les *crocéines*.

Lorsque l'on chauffe à 100-110° le mélange d'acide sulfurique et de β naphtol, on obtient principalement les acides disulfonés ; ceux-ci se produisent sous deux modifications isomériques. Ces deux acides sont employés dans l'industrie à l'état de sel de so-

dium désignés sous les noms de *sel* R et *sel* G, et se préparent de la façon suivante :

On chauffe à 100-110° du β naphtol avec 2 à 3 fois son poids d'acide sulfurique à 66°; on laisse refroidir, on étend d'eau et on sature par le carbonate de baryum. La liqueur est filtrée et concentrée ; le β naphtol disulfonate de baryum se dépose (sel G), tandis que le sel R reste en solution.

L'acide β *naphtol disulfonique* forme des aiguilles blanches déliquescentes, très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Son sel de baryum $C^{10}H^5(OH)(SO^3)^2Ba,6H^2O$ forme des aiguilles peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, très solubles dans l'eau chaude.

L'acide β *naphtol* β *disulfonique* est encore plus déliquescent que son isomère, auquel il ressemble beaucoup. Son sel de baryum forme de petits prismes blancs très solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool.

DÉRIVÉS NITRÉS DU β NAPHTOL.

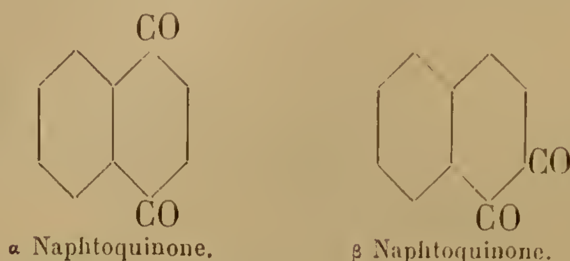
1125. — Le β naphtol donne comme son isomère un dérivé nitré que l'on obtient le plus commodément en dissolvant le β naphtol dans la soude étendue et ajoutant du sulfate de nitrosyle. Il se précipite du *nitroso* β *naphtol* $C^{10}H^6(OH)(AzO)$ qui cristallise en prismes orangés fusibles à 109°. L'oxydation de ce corps au moyen de l'acide azotique fournit le nitro β naphtol. Celui-ci forme des aiguilles jaunes fusibles à 103°, solubles dans les alcalis.

L'acide azotique chauffé avec le β naphtol donne le β *dinitronaphtol* $C^{10}H^5(OH)(AzO^2)^2$, qui est employé comme matière colorante jaune (*jaune de crocéine*). Il cristallise en aiguilles brillantes jaune pâle, fusibles à 195°, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et l'éther. Il se dissout facilement dans les alcalis en formant des sels bien cristallisés.

NAPHTOQUINONES.

1126. — On ne connaît qu'imparfaitement les dioxynaphtalines que l'on obtient en fondant avec la potasse les acides naphtaline disulfoniques. En revanche, on a étudié avec soin deux naphtoquinones isomériques correspondant à la quinone ordinaire, c'est-

à-dire différant de la naphtaline par remplacement de H^2 par O^2. Ces deux corps sont représentés par les deux formules :

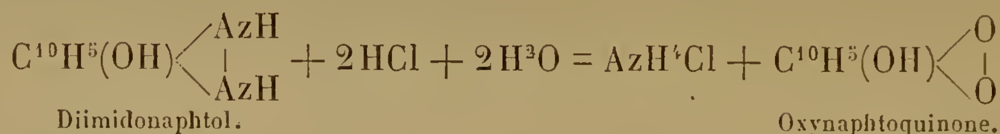


α Naphtoquinone. β Naphtoquinone.

L'α *naphtoquinone* se produit dans l'oxydation de la naphtaline au moyen de l'acide chromique. On l'obtient plus facilement en réduisant 50 grammes de tropéoline 000 (voir § **1117**) par 100 grammes d'acide chlorhydrique et 120 grammes de chlorure stanneux, et oxydant l'amido α naphtol qui prend naissance au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique.

L'α naphtoquinone forme des aiguilles jaunes fusibles à 125°, volatiles avec la vapeur d'eau. Elle est un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Ses solutions sont d'un beau jaune.

Lorsqu'on traite le diimidonaphtol par les acides, il se transforme en *oxy α naphtoquinone :*

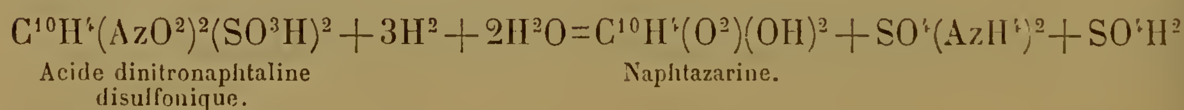


$$C^{10}H^5(OH)\left\langle\begin{matrix}AzH\\|\\AzH\end{matrix}\right. + 2HCl + 2H^2O = AzH^4Cl + C^{10}H^5(OH)\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.$$

Diimidonaphtol. Oxynaphtoquinone.

Ce composé, connu sous le nom d'*acide naphtalique*, cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

La *dioxy α naphtoquinone* ou *naphtazarine* s'obtient en dissolvant à 200° la dinitronaphtaline dans l'acide sulfurique concentré, de façon à obtenir le dérivé disulfoné et réduisant celui-ci au moyen de la poudre de zinc :



$$C^{10}H^4(AzO^2)^2(SO^3H)^2 + 3H^2 + 2H^2O = C^{10}H^4(O^2)(OH)^2 + SO^4(AzH^4)^2 + SO^4H^2$$

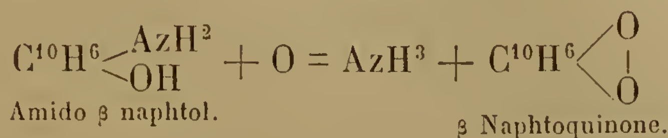
Acide dinitronaphtaline disulfonique. Naphtazarine.

Elle cristallise en lamelles ou en aiguilles rouge brun, volatiles entre 215 et 240°, solubles dans les alcalis et les carbonates alcalins en donnant des solutions pourpres, d'où elle est précipitée inaltérée par les acides.

Elle se fixe sur les étoffes mordancées, mais elle résiste mal au bain de savon ; aussi est-elle restée sans emploi.

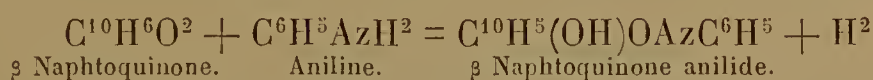
β NAPHTOQUINONE.

1127. — La β naphtoquinone se prépare en oxydant par le bichromate de potassium l'amido β naphtol (Shenhouse et Groves).

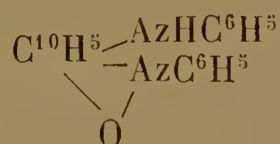


Elle se décompose sans fondre vers 115°. Elle est soluble dans l'éther et la benzine ainsi que dans les alcalis, avec lesquels elle donne des solutions jaunes. L'acide sulfureux la convertit en β *naphtohydroquinone* $C^{10}H^6(OH)^2$, qui cristallise en lamelles incolores fusibles vers 60°. Elle se dissout dans les alcalis avec une coloration jaune qui passe au vert au contact de l'air.

La β naphtoquinone s'unit avec les amines aromatiques en donnant des composés cristallisés comparables à ceux que donne l'α naphtoquinone. Ainsi, avec l'aniline, elle donne la réaction suivante :



Ce composé cristallise en belles aiguilles rouges, fusibles à 250°, sublimables. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique en formant un sel jaune orangé ; l'ébullition de ce sel avec l'acide chlorhydrique le convertit en oxynaphtoquinone. Il se produit en même temps une petite quantité de la dianilide :



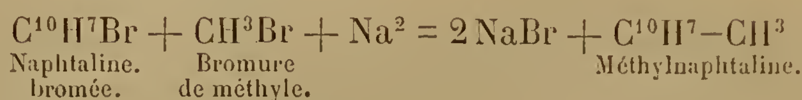
qui forme des aiguilles rouges fusibles à 190°.

MÉTHYLNAPHTALINES.

1128. — Il existe deux dérivés monométhylés de la naphtaline, suivant que le groupe méthyle s'est substitué en position α ou en position β. Chacun de ces hydrocarbures peut donner des produits de substitution analogues à ceux que donne la naphtaline elle-même ; en outre, le groupe CH^3 peut aussi être modifié et converti en un groupement alcoolique, aldéhydique ou acide, ce qui per-

met d'obtenir une série de nouveaux composés n'ayant pas leurs analogues parmi les dérivés de la naphtaline.

L'α méthylnaphtaline se rencontre en petite quantité dans les huiles lourdes de goudron de houille et peut en être extraite par distillation fractionnée. Elle se produit également quand on traite par le sodium un mélange de naphtaline α bromée et de bromure de méthyle (Fittig et I. Remsen).

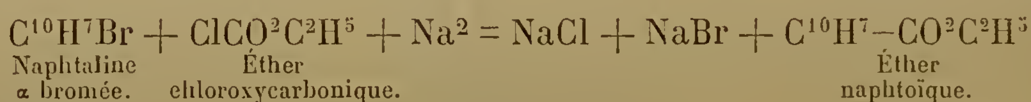


$$\underset{\text{Naphtaline bromée.}}{C^{10}H^7Br} + \underset{\text{Bromure de méthyle.}}{CH^3Br} + Na^2 = 2\,NaBr + \underset{\text{Méthylnaphtaline.}}{C^{10}H^7-CH^3}$$

L'α méthylnaphtaline est liquide et ne cristallise pas à — 18°. Elle bout à 231°, s'unit en solution alcoolique avec l'acide picrique en donnant une combinaison cristallisée $C^{11}H^{10},C^6H^3(AzO^2)^3O$, en longues aiguilles orangées fusibles à 117°. Le brome réagit sur cet hydrocarbure en solution sulfocarbonique en donnant un dérivé monobromé $C^{10}H^6Br—CH^3$, liquide, bouillant sans décomposition à 298° à la pression ordinaire. Son picrate fond à 105°.

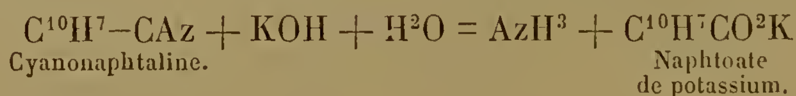
ACIDE NAPHTOÏQUE.

1129. — L'oxydation de l'α méthylnaphtaline fournit un acide connu sous le nom d'*acide naphtoïque*. Ce même corps se forme lorsque l'on traite par le sodium un mélange de naphtaline α bromée et d'éther chloroxycarbonique :



$$\underset{\text{Naphtaline α bromée.}}{C^{10}H^7Br} + \underset{\text{Éther chloroxycarbonique.}}{ClCO^2C^2H^5} + Na^2 = NaCl + NaBr + \underset{\text{Éther naphtoïque.}}{C^{10}H^7-CO^2C^2H^5}$$

Mais on l'obtient le plus aisément par hydratation de son nitrile, l'α cyanonaphtaline au moyen de la potasse alcoolique (Merz):

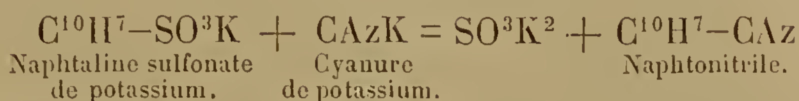


$$\underset{\text{Cyanonaphtaline.}}{C^{10}H^7-CAz} + KOH + H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Naphtoate de potassium.}}{C^{10}H^7CO^2K}$$

L'acide libre cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 160° peu solubles dans l'eau, même bouillante, solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther. Son *sel de calcium* $(C^{11}H^7O^2)^2Ca, 2H^2O$ forme des aiguilles peu solubles dans l'eau; son éther éthylique $C^{11}H^7O^2C^2H^5$ est un liquide bouillant à 309°.

Lorsque l'on traite l'acide naphtoïque par le perchlorure de phosphore, on obtient le *chlorure de naphtoyle* $C^{10}H^7COCl$, liquide bouillant à 207°,5 et l'*anhydride napthoïque* $(C^{10}H^7CO)^2O$ cristallisé en petits prismes fusibles à 145°. La *naphtoamide* $C^{10}H^7—COAzH^2$,

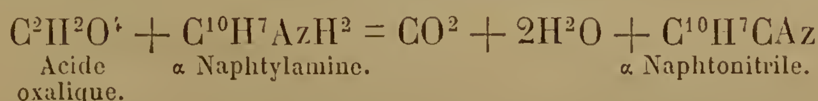
obtenue par l'action de l'ammoniaque sur les composés précédents, se dépose de sa solution alcoolique en tables fusibles à 202°. Par perte d'eau, elle se convertit en *naphtonitrile* ou α *cyanonaphtaline* que l'on obtient le plus aisément, soit en distillant le naphtaline sulfonate de potassium avec du cyanure de potassium :



$$C^{10}H^7{-}SO^3K + CAzK = SO^3K^2 + C^{10}H^7{-}CAz$$

Naphtaline sulfonate de potassium. Cyanure de potassium. Naphtonitrile.

soit en chauffant avec un excès d'acide chlorhydrique concentré l'α naphtylamine et l'acide oxalique (Hofmann) :

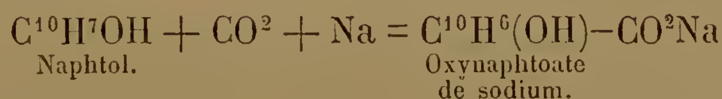


$$C^2H^2O^4 + C^{10}H^7AzH^2 = CO^2 + 2H^2O + C^{10}H^7CAz$$

Acide oxalique. α Naphtylamine. α Naphtonitrile.

L'α naphtonitrile cristallise en courtes aiguilles fusibles à 37°,5 bouillant à 296°,5, solubles dans l'alcool, l'éther et le pétrole. Le brome le transforme en un dérivé α bromé $C^{10}H^6Br{-}CAz$ cristallisé en aiguilles fusibles à 147°. L'acide naphtoïque est attaqué par le brome en donnant un *acide bromonaphtoïque* $C^{10}H^6BrCO^2H$, que l'on obtient également en saponifiant le bromonaphtonitrile. Cet acide forme de fines aiguilles fusibles à 142°. L'acide *nitronaphtoïque* $C^{10}H^6(AzO^2)CO^2H$ obtenu en dissolvant l'acide naphtoïque dans l'acide azotique forme de fines aiguilles jaunes, fusibles à 194°, sublimables.

On connaît plusieurs acides oxynaphtoïques $C^{10}H^6(OH){-}CO^2H$. Les uns ont été obtenus au moyen de l'acide α naphtoïque, soit en passant par le dérivé amidé, soit par le dérivé sulfoné. Ils fondent l'un à 237°, le second à 169°, le troisième à 247°. Les autres ont été obtenus en traitant l'α ou le β naphtol par l'acide carbonique et le sodium :



$$C^{10}H^7OH + CO^2 + Na = C^{10}H^6(OH){-}CO^2Na$$

Naphtol. Oxynaphtoate de sodium.

Celui qui correspond au naphtol α fond à 185°. Celui qui correspond au naphtol β fond à 216°.

β MÉTHYLNAPHTALINE.

1130. — La β méthylnaphtaline n'a pu être obtenue de synthèse, la naphtaline β bromée n'étant point attaquée par le sodium. On la rencontre dans le goudron de houille et on peut la retirer des huiles d'où s'est déposée la naphtaline, en fractionnant

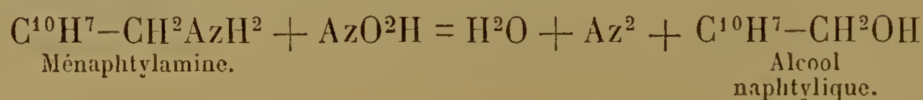
ces huiles, recueillant la portion qui distille de 285 à 245° et la faisant cristalliser pour séparer l'α méthylnaphtaline qui y est également contenue.

La β méthylnaphtaline cristallise en grandes lames fusibles à 32°,5 bouillant à 241°, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle donne un picrate $C^{11}H^{10},C^6H^2(OH)(AzO^2)^3$ cristallisé en aiguilles jaune d'or, fusibles à 115°. A froid, le brome l'attaque en se substituant dans le noyau, en donnant la β *méthylnaphtaline bromée* $C^{10}H^6BrCH^3$, liquide bouillant à 296°, formant un picrate fusible à 113°, tandis qu'à la température de l'ébullition le brome se substitue dans la chaîne latérale en formant le *bromure de* β *naphtyle* $C^{10}H^7-CH^2Br$, cristallisé en aiguilles nacrées fusibles à 56°, bouillant à 213° sous une pression de 100^{mm}, ne se combinant pas avec l'acide picrique.

L'acide azotique fumant attaque la β méthylnaphtaline en donnant un dérivé mononitré; en présence d'acide sulfurique, il se fait de préférence un dérivé dinitré. La *nitrométhylnaphtaline* $C^{10}H^6(AzO^2)CH^3$ forme de courtes aiguilles jaunes fusibles à 81°, distillables sous pression réduite. La *dinitrométhylnaphtaline* $C^{10}H^5(AzO^2)^2CH^3$ peut en être séparée par cristallisations dans l'alcool, où elle est très peu soluble. Elle fond à 200°.

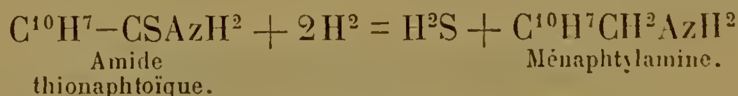
ACIDE β NAPHTOÏQUE.

1131. — L'*alcool* β *naphtylique* a été préparé en traitant l'amine correspondante par l'acide nitreux :



$$\underset{\text{Ménaphtylamine.}}{C^{10}H^7-CH^2AzH^2} + AzO^2H = H^2O + Az^2 + \underset{\text{Alcool naphtylique.}}{C^{10}H^7-CH^2OH}$$

Il cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 80°, facilement volatiles avec la vapeur d'eau, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther. La *ménaphtylamine* se produit en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique l'amide thionaphtoïque :

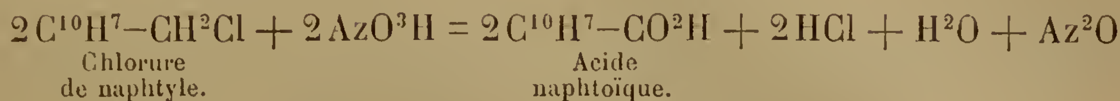


$$\underset{\text{Amide thionaphtoïque.}}{C^{10}H^7-CSAzH^2} + 2H^2 = H^2S + \underset{\text{Ménaphtylamine.}}{C^{10}H^7CH^2AzH^2}$$

C'est un liquide bouillant à 290°, attirant vivement l'acide carbonique de l'air. Son chlorhydrate $C^{11}H^{11}Az,HCl$ cristallise en longues aiguilles peu solubles dans l'eau et l'alcool.

L'acide β naphtoïque ou *isonaphtoïque* se prépare en faisant

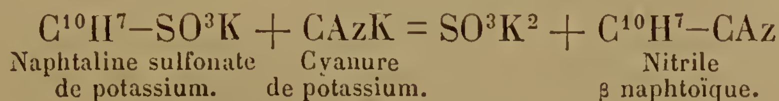
bouillir avec l'acide azotique étendu la β méthylnaphtaline, ou mieux le bromure de β naphtyle (Ciamician) :



$$2C^{10}H^7{-}CH^2Cl + 2AzO^3H = 2C^{10}H^7{-}CO^2H + 2HCl + H^2O + Az^2O$$

Chlorure de naphtyle. Acide naphtoïque.

On l'obtient plus aisément en chauffant le naphtaline β sulfonate de potassium avec du cyanure de potassium :



$$C^{10}H^7{-}SO^3K + CAzK = SO^3K^2 + C^{10}H^7{-}CAz$$

Naphtaline sulfonate de potassium. Cyanure de potassium. Nitrile β naphtoïque.

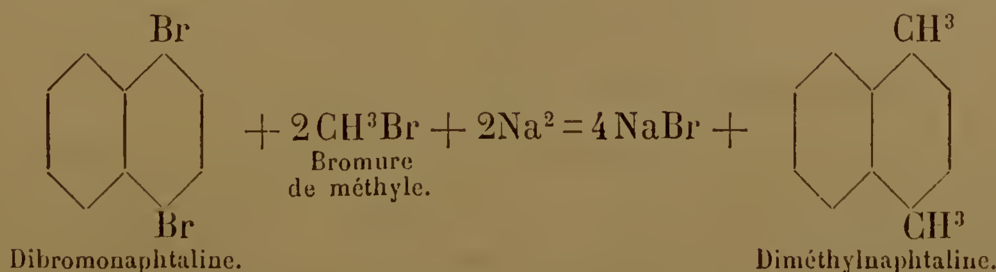
puis saponifiant par la potasse alcoolique le nitrile obtenu (Merz).

L'acide β naphtoïque cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 182°, distillant au-dessus de 300°. Il est peu soluble même à chaud dans l'eau et le pétrole, facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Son sel de baryum $(C^{11}H^7O^2)^2Ba,4H^2O$ cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau ; son éther méthylique $C^{11}H^7O^2CH^3$ fond à 77° et bout à 290°. Le perchlorure de phosphore le convertit en *chlorure de β naphtoyle* $C^{10}H^7{-}COCl$, fusible à 43°, bouillant à 304°. Il se forme en même temps une certaine quantité d'anhydride $(C^{10}H^7{-}CO)^2O$ fusible à 133°.

Son nitrile, la β *cyanonaphtaline* $C^{10}H^7{-}CAz$, obtenu directement par l'action du cyanure de potassium sur le naphtaline β sulfonate de potassium, cristallise en lamelles fusibles à 66°,5, bouillant à 304°, moins solubles dans l'alcool que le dérivé α correspondant, peu soluble dans la ligroïne.

DIMÉTHYLNAPHTALINES.

1132. — On connaît deux des dix diméthylnaphtalines théoriquement possibles. Elles se rencontrent toutes deux dans le goudron de houille, mais l'une d'elles a une constitution bien connue, ayant été obtenue de synthèse au moyen d'une des dibromonaphtalines :



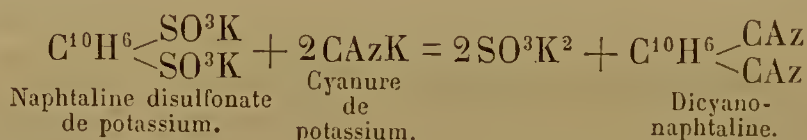
Dibromonaphtaline. Diméthylnaphtaline.

Ce même composé se forme quand on chauffe la santonine avec de la poudre de zinc (Cannizaro).

C'est un liquide bouillant en se décomposant légèrement à 265°, et à 110° sous une pression de 6mm. Il forme un picrate cristallisé en aiguilles orangées fusibles à 139°, peu solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans l'éther. Traité par le brome, il fournit une tribromodiméthylnaphtaline $C^{10}H^{3}Br^{3}(CH^{3})^{2}$, en aiguilles fusibles à 228°.

Le *diméthylnaphtol* correspondant $C^{10}H^{5}(OH)(CH^{3})^{2}$ prend naissance quand on chauffe l'acide santoneux à 300° avec l'hydrate de baryte. Il cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 135°, se sublimant dès 100°. Il se dissout dans les alcalis et en est précipité par l'acide carbonique. Son éther méthylique $C^{10}H^{5}(OCH^{3})(CH^{3})^{2}$ fond à 68°.

Par oxydation au moyen de l'acide chromique, la diméthylnaphtaline se convertit en acide naphtaline dicarbonique, que l'on obtient également en chauffant un mélange d'acide naphtaline disulfonique avec du cyanure de potassium, puis saponifiant le nitrile formé :

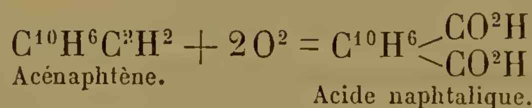


$$C^{10}H^{6}<^{SO^{3}K}_{SO^{3}K} + 2\,CAzK = 2\,SO^{3}K^{2} + C^{10}H^{6}<^{CAz}_{CAz}$$

Naphtaline disulfonate de potassium. — Cyanure de potassium. — Dicyanonaphtaline.

Cet acide cristallise en fines aiguilles fusibles au-dessus de 300°, peu solubles dans la benzine et l'acide acétique, facilement solubles dans l'alcool. Son nitrile, ou *dicyanonaphtaline* $C^{10}H^{6}(CAz)^{2}$ forme de longues aiguilles sublimables, fusibles à 267°.

Parmi les nombreux acides naphtaline dicarbonés que l'on a préparés, nous citerons l'*acide naphtalique*, obtenu par oxydation de l'acénaphtène au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu :



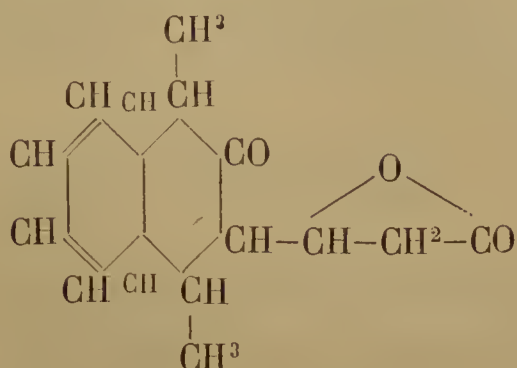
$$C^{10}H^{6}C^{2}H^{2} + 2\,O^{2} = C^{10}H^{6}<^{CO^{2}H}_{CO^{2}H}$$

Acénaphtène. — Acide naphtalique.

Il cristallise en aiguilles incolores, qui se dédoublent à 140° en eau et en un anhydride $C^{10}H^{6}<^{CO}_{CO}>O$ qui fond à 266°. Cette même transformation en anhydride s'effectue lorsque l'on fait bouillir quelque temps sa solution alcoolique. Son *sel de baryum* $C^{10}H^{6}(CO^{2})^{2}Ba,H^{2}O$ cristallise en lamelles peu solubles dans l'eau. Son *éther méthylique* $C^{10}H^{6}(CO^{2}CH^{3})^{2}$ cristallise en prismes incolores, fusibles à 102°.

SANTONINE.

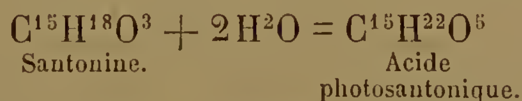
1133. — A la diméthylnaphtaline il faut rattacher la santonine, qui est la lactone diméthylnaphtalinelactique :

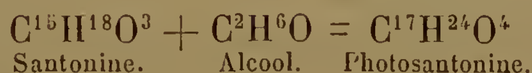


La santonine est le principe actif du *semen contra*. Elle en a été retirée par Kahler. Pour la préparer, on fait bouillir un mélange de 10 kilogr. de semen contra avec 600 grammes de chaux et 30 litres d'eau. On filtre le liquide, on le réduit à 10 litres, et on l'additionne d'acide chlorhydrique. Il vient surnager une matière noire que l'on sépare, puis on abandonne le liquide pendant quelques jours. La santonine se dépose ; on la lave avec l'ammoniaque aqueuse, puis on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

La santonine cristallise en prismes orthorhombiques, incolores, jaunissant à la lumière. Elle fond à 136° et peut être sublimée quand on la chauffe brusquement. Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool et l'éther, beaucoup plus soluble à chaud dans ces divers dissolvants.

La lumière fait éprouver à la santonine une singulière modification : quand on laisse exposée pendant trois mois au soleil une dissolution de 20 grammes de santonine dans un litre d'alcool, celle-ci est convertie en *photosantonine* $C^{17}H^{24}O^4$ et en un isomère, l'*isophotosantonine*. Il se produit en même temps de l'acide *photosantonique :*



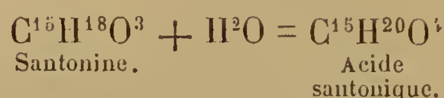


La photosantonine cristallise en tables quadratiques fusibles à 68° ; son isomère fond à 154°.

Le chlore attaque la santonine et donne des produits de substitution mono, di et trichlorés. L'acide azotique concentré la dis-

sout, mais ne donne pas de produits de substitution. A l'ébullition, il oxyde la santonine.

La santonine est un acide faible; elle s'unit avec les bases en donnant des sels cristallisés qui se dédoublent déjà par ébullition avec l'eau; mais lorsque l'on fait bouillir pendant longtemps la santonine avec l'eau de baryte, elle s'hydrate et se convertit en acide santonique :



$$C^{15}H^{18}O^3 + H^2O = C^{15}H^{20}O^4$$

Santonine. Acide santonique.

Cet acide cristallise en prismes inaltérables à la lumière, fusibles à 162°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. C'est un acide assez énergique, monobasique. Ses sels sont facilement solubles. Le *santonate de méthyle* $C^{15}H^{19}O^4CH^3$ cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 86°. L'*éther éthylique* fond à 88°. L'acide santonique est donc l'acide-alcool dont la santonine est la lactone, et a pour formule :

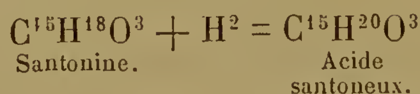


$$C^{10}H^9O(CH^3)^2{-}CH(OH){-}CH^2{-}CO^2H.$$

La santonine est un vermifuge très actif; elle est fréquemment employée en médecine. On peut la reconnaître par la coloration violette que prend sa solution alcoolique quand on la fait bouillir avec la potasse.

ACIDE SANTONEUX.

1134. — Lorsque l'on fait bouillir la santonine avec l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, elle fixe deux atomes d'hydrogène et se convertit en acide santoneux :



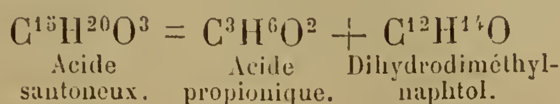
$$C^{15}H^{18}O^3 + H^2 = C^{15}H^{20}O^3$$

Santonine. Acide santoneux.

Cet acide cristallise en longues aiguilles brillantes, fusibles à 178°, bouillant au-dessus de 200° à une pression de 5 millimètres. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther. C'est un acide monobasique. Il forme un éther $C^{15}H^{19}O^3,C^2H^5$ en prismes incolores fusibles à 116°. Il renferme en outre un oxhydrile alcoolique ou phénolique; ainsi le chlorure de benzoyle convertit l'éther précédent en *benzoylsantonite d'éthyle* $C^{15}H^{18}O^2(C^7H^5O^2)C^2H^5$ fusible à 78°.

Lorsque l'on le chauffe au-dessus de 360° dans une atmosphère

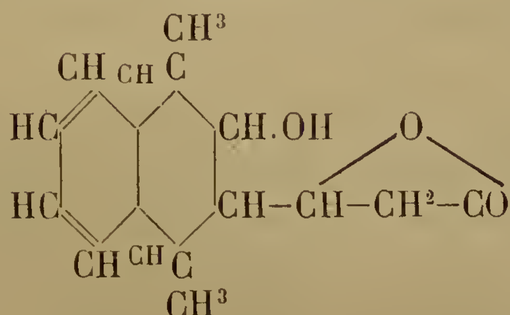
d'acide carbonique, l'acide santoneux se décompose principalement en acide propionique et dihydrodiméthylnaphtol (Cannizaro):



$$C^{15}H^{20}O^3 = C^3H^6O^2 + C^{12}H^{14}O$$

Acide santoneux. Acide propionique. Dihydrodiméthylnaphtol.

Ce dédoublement conduit à attribuer à l'acide santoneux la formule :

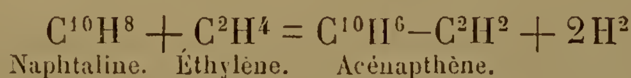


ACÉNAPHTÈNE.

1135. — L'acénaphtène ou éthylène naphtaline



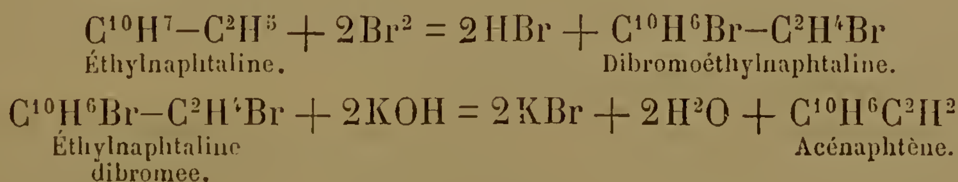
a été isolé par M. Berthelot des portions du goudron de houille bouillant vers 350°. On l'en retire en combinant ces huiles avec l'acide picrique, purifiant ce picrate par cristallisations dans l'alcool, puis le décomposant par l'ammoniaque aqueuse. M. Berthelot en a réalisé la synthèse en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'éthylène et de vapeurs de naphtaline :



$$C^{10}H^8 + C^2H^4 = C^{10}H^6{-}C^2H^2 + 2H^2$$

Naphtaline. Éthylène. Acénapthène.

On l'obtient plus aisément en chauffant en tubes scellés à 180° l'éthylnaphtaline avec le brome, puis traitant le produit de la réaction par la potasse alcoolique :



$$C^{10}H^7{-}C^2H^5 + 2Br^2 = 2HBr + C^{10}H^6Br{-}C^2H^4Br$$

Éthylnaphtaline. Dibromoéthylnaphtaline.

$$C^{10}H^6Br{-}C^2H^4Br + 2KOH = 2KBr + 2H^2O + C^{10}H^6C^2H^2$$

Éthylnaphtaline dibromée. Acénaphtène.

L'acénaphtène forme de beaux prismes incolores, fusibles à 95°, bouillant à 277°. Il est très soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'éther et la benzine.

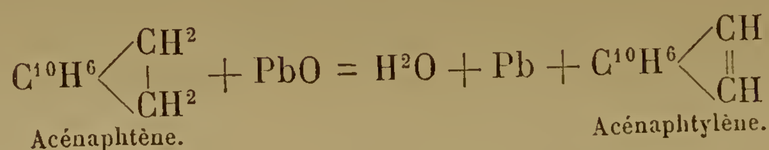
Il s'unit avec l'acide picrique en donnant une combinaison $C^{12}H^{10},C^6H^2OH(AzO^2)^3$, en aiguilles rouges fusibles à 161°.

L'oxydation le convertit en acide naphtalique $C^{10}H^6(CO^2H)^2$. Les deux atomes de carbone de l'éthylène sont donc tous deux unis au groupement naphtaline; d'autre part la formation de l'acénaphtène en partant de l'α éthylbenzine ne permet pas d'adopter d'autre formule de constitution que celle que nous avons proposée plus haut.

Le brome réagit sur l'acénaphtène en donnant un certain nombre de dérivés bromés. En solution étendue dans l'éther, il se produit : un dibromure d'acénaphtène dibromé $C^{12}H^6Br^4$, un dibromure d'acénaphtène $C^{12}H^8Br^2$; en solution concentrée, il se forme le *bromacénaphtène* $C^{12}H^7Br$, fusible à 53°, et contenant le brome dans le noyau, car il donne par oxydation l'acide bromonaphtalique.

ACÉNAPHTYLÈNE.

1136. — Lorsque l'on fait passer les vapeurs d'acénaphtène sur l'oxyde de plomb chauffé, il se produit de l'acénaphtylène (Behr et V. Dorp):

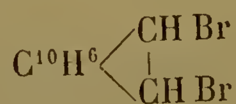


Le produit de la distillation, purifié par cristallisations, fournit un rendement de 90 p. 100 en acénaphtylène.

Cet hydrocarbure cristallise en tables jaunâtres, fusibles à 92°, se sublimant déjà à la température ordinaire, et bouillant en se décomposant partiellement à 275°. Il est facilement soluble dans l'éther et la benzine, ce qui permet de le séparer de l'acénaphtène. Il s'unit avec l'acide picrique en solution alcoolique; le picrate $C^{12}H^8,C^6H^2OH(AzO^2)^3$ fond à 201°.

Oxydé au moyen de l'acide chromique, il se convertit en acide naphtalique. L'action à chaud de l'amalgame de sodium le transforme de nouveau en acénaphtène.

Le brome s'unit avec l'acénaphtylène en donnant un dibromure



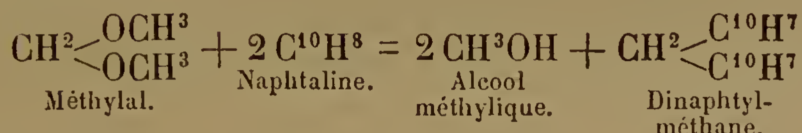
fusible à 122°, que l'oxydation convertit en acide naphtalique, et

qui par conséquent contient les deux atomes de brome dans le groupe acétylène. La potasse alcoolique décompose ce dibromure en donnant l'*acénaphtylène bromé* $C^{10}H^6C^2HBr$ qui cristallise en lamelles orangées.

DINAPHTYLMÉTHANE.

1137. — On connaît deux dinaphtylméthanes $CH^2(C^{10}H^7)^2$. En réalité ces hydrocarbures peuvent présenter trois modifications isomériques suivant que les groupes naphtaline sont soudés par les atomes de carbone $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ ou $\alpha\beta$. Les deux hydrocarbures connus correspondent vraisemblablement aux deux premières de ces modifications.

Le premier de ces hydrocarbures se forme quand on traite par l'acide sulfurique une solution de naphtaline et de méthylal dans le chloroforme :

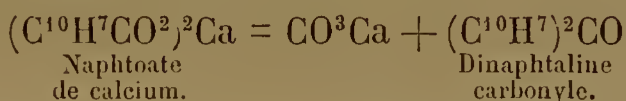


$$CH^2{<}^{OCH^3}_{OCH^3} + 2\,C^{10}H^8 = 2\,CH^3OH + CH^2{<}^{C^{10}H^7}_{C^{10}H^7}$$

Méthylal. — Naphtaline. — Alcool méthylique. — Dinaphtyl-méthane.

Il cristallise en prismes courts fusibles à 109°, distillant au-dessus de 360°. Il est assez soluble dans l'alcool bouillant, très soluble dans l'éther et le chloroforme. Il forme un picrate fusible à 42°.

L'α α dinaphtaline carbonyle $CO(C^{10}H^7)^2$ se forme quand on chauffe à 200° le naphtoate de calcium :

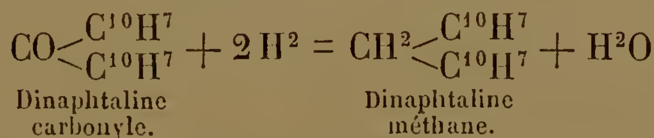


$$(C^{10}H^7CO^2)^2Ca = CO^3Ca + (C^{10}H^7)^2CO$$

Naphtoate de calcium. — Dinaphtaline carbonyle.

Il cristallise en tables fusibles à 135°, solubles dans l'alcool et l'éther.

Le $\beta\beta$ dinaphtylméthane a été obtenu par réduction du dinaphtaline carbonyle au moyen de l'acide iodhydrique :

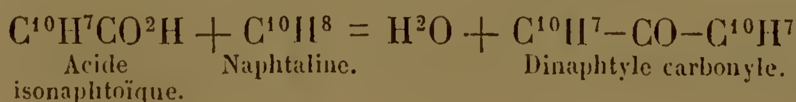


$$CO{<}^{C^{10}H^7}_{C^{10}H^7} + 2\,H^2 = CH^2{<}^{C^{10}H^7}_{C^{10}H^7} + H^2O$$

Dinaphtaline carbonyle. — Dinaphtaline méthane.

Il forme des aiguilles fusibles à 92°, très solubles dans l'alcool et l'éther.

L'acétone correspondante se forme en même temps que le troisième isomère possible en chauffant avec l'anhydride phosphorique un mélange d'acide isonaphtoïque et de naphtaline :



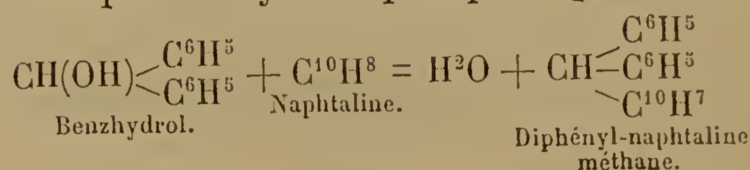
$$C^{10}H^7CO^2H + C^{10}H^8 = H^2O + C^{10}H^7{-}CO{-}C^{10}H^7$$

Acide isonaphtoïque. — Naphtaline. — Dinaphtyle carbonyle.

Ces deux acétones peuvent facilement être séparées par cristallisation dans l'éther. L'une forme des aiguilles fusibles à 125°, peu solubles dans l'alcool froid; l'autre cristallise en paillettes fusibles à 165°, presque totalement insolubles dans l'alcool froid.

DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE.

1138. — Le diphénylnaphtylméthane a été préparé en faisant réagir la naphtaline sur le benzhydrol en présence d'un déshydratant énergique tel que l'anhydride phosphorique.

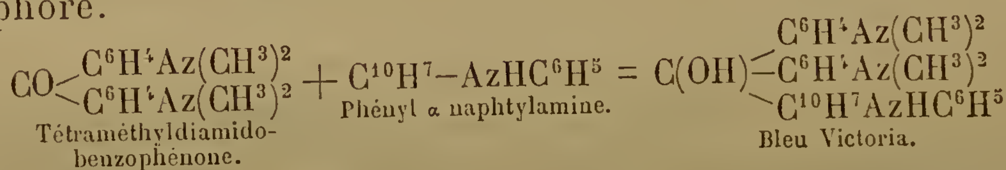


$$CH(OH)<^{C^6H^5}_{C^6H^5} + C^{10}H^8 = H^2O + CH \overset{C^6H^5}{\underset{C^{10}H^7}{\leqslant}} C^6H^5$$

Benzhydrol. Naphtaline. Diphényl-naphtaline méthane.

Cet hydrocarbure cristallise suivant les conditions de l'expérience sous deux modifications fusibles, l'une à 134°, l'autre à 149°, se transformant facilement l'une dans l'autre. Il est très peu soluble dans l'alcool et le pétrole, facilement soluble dans l'éther et la benzine.

Un dérivé de cet hydrocarbure présente quelque intérêt à cause de ses applications industrielles. C'est le *bleu Victoria* que l'on obtient en faisant réagir la phényl α naphtylamine sur la tétraméthyldiamidobenzophénone en présence de trichlorure de phosphore.



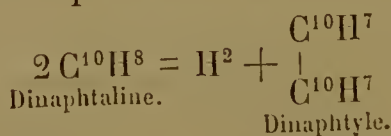
$$CO<^{C^6H^4Az(CH^3)^2}_{C^6H^4Az(CH^3)^2} + C^{10}H^7-AzHC^6H^5 = C(OH) \overset{C^6H^4Az(CH^3)^2}{\underset{C^{10}H^7AzHC^6H^5}{\leqslant}} C^6H^4Az(CH^3)^2$$

Tétraméthyldiamido-benzophénone. Phényl α naphtylamine. Bleu Victoria.

On chauffe à 110° pendant un quart d'heure, puis on laisse refroidir, on pulvérise la masse, on la lave à l'eau froide, on la dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, et on la précipite par le sel marin. Le bleu Victoria est une matière colorante très usitée depuis quelques années dans la teinture de la soie et de la laine, à cause de la pureté de sa nuance.

DINAPHTYLES.

1139. — Les dinaphtyles résultent de l'union de deux molécules de naphtaline avec perte de deux atomes d'hydrogène :



$$2\,C^{10}H^8 = H^2 + \begin{matrix} C^{10}H^7 \\ | \\ C^{10}H^7 \end{matrix}$$

Dinaphtaline. Dinaphtyle.

Leur mode de formation est donc analogue à celui du diphé-

nyle; mais tandis que la symétrie du noyau benzénique ne permettait de prévoir l'existence que d'un seul diphényle, il est facile de voir qu'il pourra au contraire exister trois dinaphtyles, suivant que les deux molécules seront réunies par les atomes αα, αβ ou ββ. Ces trois isomères sont connus.

L'αα dinaphtyle se forme en petite quantité quand on chauffe l'α bromonaphtaline avec le sodium. On l'obtient plus aisément en chauffant la naphtaline avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, filtrant, ajoutant une grande quantité d'eau, et faisant recristalliser dans l'alcool le précipité qui prend naissance (Lossen).

L'αα dinaphtyle cristallise en tables rhomboïdales fusibles à 154° distillant sans décomposition au dessus de 360°. Il est peu soluble dans l'alcool et l'éther, assez soluble dans la benzine. Lorsque l'on additionne d'acide picrique sa solution benzénique, il se sépare un picrate en aiguilles rouge-brun, ayant pour formule $C^{20}H^{14},2C^6H^3O(AzO^2)^3$. Chacun des noyaux naphtaliques a donc conservé la propriété de s'unir avec l'acide picrique.

Le brome réagit sur l'αα dinaphtyle en donnant un composé dibromé, et un hexabromé. Le *dibromodinaphtyle* $C^{20}H^{12}Br^2$ forme des prismes clinorhombiques fusibles à 215°, presque insolubles dans l'alcool, assez solubles dans la benzine.

L'*hexabromodinaphtyle* $C^{20}H^8Br^6$ est incristallisable, très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool.

L'αβ *dinaphtyle* se produit en même temps que l'isomère ββ, quand on fait passer dans un tube chauffé au rouge les vapeurs de naphtaline, soit seules, soit, mieux, mélangées de tétrachlorure d'étain. Le produit de la réaction est purifié par cristallisations fractionnées dans la ligroïne qui permettent de séparer les trois isomères qui se forment simultanément.

L'αβ dinaphtyle cristallise en tables hexagonales fusibles à 76°. Il est plus soluble dans les divers dissolvants que son isomère ββ.

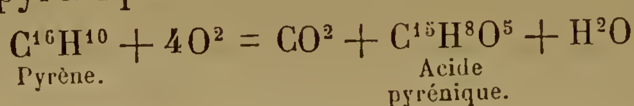
Le ββ *dinaphtyle* ou isodinaphtyle se dépose de sa solution dans la benzine en tables présentant une légère fluorescence bleue, fusibles à 178°, peu solubles dans l'alcool et l'éther, facilement solubles dans la benzine. Oxydé en solution acétique par l'acide chromique, il se convertit en isodinaphtyle quinone. Ses dérivés chlorés, bromés et nitrés sont amorphes. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant suivant la température deux

acides monosulfonés isomères. Lorsque l'on emploie pour cette préparation l'acide sulfurique fumant et que l'on chauffe à 180°, on obtient en outre un acide disulfoné et un acide tétrasulfoné.

PYRÈNE $C^{16}H^{10}$

1140. — Le pyrène constitue avec le chrysène les parties les moins volatiles du goudron de houille. On le retire des portions qui distillent après l'anthracène en les épuisant par le sulfure de carbone, filtrant la solution, l'évaporant et dissolvant le résidu dans l'alcool. On ajoute alors de l'acide picrique, on fait cristalliser à plusieurs reprises ce picrate dans l'alcool aqueux, jusqu'à ce que son point de fusion soit 222°, puis on le décompose par l'ammoniaque aqueuse, et on fait cristalliser dans l'alcool l'hydrocarbure mis en liberté (Græbe).

Le pyrène cristallise en lamelles incolores, fusibles à 142°, sublimables et bouillant bien au delà de 360°. Il est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine. L'oxydation le convertit d'abord en pyrène quinone, puis en acide pyrénique :



$$\underset{\text{Pyrène.}}{C^{16}H^{10}} + 4O^2 = CO^2 + \underset{\text{Acide pyrénique.}}{C^{15}H^8O^5} + H^2O$$

Cet acide pyrénique est bibasique ; il s'unit avec l'hydroxylamine, ce qui y fait supposer la présence d'un groupement CO. D'autre part, l'oxydation de cet acide par le permanganate de potassium donne l'acide naphtaline tétracarbonique (α)[4], ce qui conduit pour l'acide pyrénique à la formule :



Par suite le pyrène lui-même serait représenté par le schéma suivant :



Lorsque l'on chauffe le pyrène avec l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, on obtient un hexahydrure $C^{16}H^{16}$ fusible à 127°. Le chlore convertit le pyrène en une série de dérivés de substitution : le *monochloropyrène* $C^{16}H^{9}Cl$ cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 118°, très solubles dans l'alcool et l'éther, formant un picrate fusible à 177°, tandis que les autres dérivés chlorés ne s'unissent pas avec l'acide picrique. Les *dichloropyrènes* $C^{16}H^{8}Cl^{2}$ fondent l'un à 154°, l'autre à 194°; ils sont très solubles dans le sulfure de carbone. Le *trichloropyrène* $C^{16}H^{7}Cl^{3}$ fond à 256° et le *tétrachloropyrène* $C^{16}H^{6}Cl^{4}$ ne fond plus qu'au-dessus de 300°. Le pyrène fournit de même des dérivés nitrés et sulfonés.

La *pyrène quinone* $C^{16}H^{8}O^{2}$ prend naissance en même temps que l'acide pyrénique, lorsque l'on oxyde le pyrène par l'acide chromique en solution acétique. Le produit de la réaction est lavé à l'eau, puis au carbonate de sodium qui s'empare de la pyrène quinone et la laisse déposer quand on additionne la solution d'acide chlorhydrique.

La pyrène quinone est une poudre rouge sublimable en aiguilles rouges très solubles dans la nitrobenzine, presque insoluble dans les autres dissolvants. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brune. Chauffée avec la poudre de zinc, elle se transforme en pyrène.

CHRYSÈNE $C^{18}H^{12}$

1141. — Le chrysène a été retiré par Laurent des produits de distillation sèche des corps gras et des résines. On le retire plus avantageusement des portions supérieures des goudrons de houille ou de l'anthracène brut.

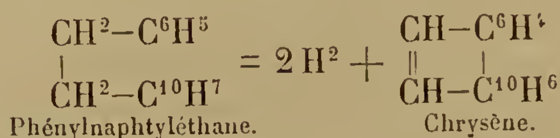
Les portions les plus élevées du goudron de houille sont épuisées par le sulfure de carbone qui dissout le fluoranthène et le pyrène, et laisse le chrysène insoluble. On le purifie par cristallisations dans le xylène, puis en le chauffant avec de l'alcool additionné d'un peu d'acide azotique (Liebermann).

Pour le retirer de l'anthracène brut, on en dissout 50 grammes dans 5 litres d'alcool et on ajoute 30 grammes d'acide azotique concentré, puis on fait bouillir. Il se précipite une combinaison de chrysène et de dinitroanthraquinone. Celle-ci, traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, laisse le chrysène inattaqué.

La synthèse du chrysène a pu être réalisée de diverses façons :

l'azobenzine se détruit au rouge en donnant de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et divers hydrocarbures parmi lesquels le chrysène.

Le benzylnaphtylcarbonyle $C^6H^5-CH^2-CO-C^{10}H^7$ (obtenu par l'action du chlorure phénylacétique sur la naphtaline en présence de chlorure d'aluminium) se réduit par l'acide iodhydrique, et le phénylnaphtyléthane formé se convertit en chrysène quand on le fait passer dans un tube chauffé au rouge :



$$\begin{matrix} CH^2-C^6H^5 \\ | \\ CH^2-C^{10}H^7 \end{matrix} = 2H^2 + \begin{matrix} CH-C^6H^4 \\ \| \quad | \\ CH-C^{10}H^6 \end{matrix}$$

Phénylnaphtyléthane. Chrysène.

Cette synthèse permet donc d'attribuer au chrysène une formule de constitution qui s'accorde du reste avec ses diverses réactions.

Le chrysène cristallise en grandes lames orthorhombiques présentant une belle fluorescence rouge. Il fond à 250°, se sublime quand on le maintient quelque temps à cette température, et distille à température très élevée. Il est peu soluble à froid dans l'éther, la benzine et l'alcool, facilement soluble dans le xylène et le cumène bouillants. Il s'unit avec l'acide picrique et la dinitroanthraquinone. Le *picrate* $C^{18}H^{12},C^6H^2.OH(AzO^2)^3$ forme de longues aiguilles rouges peu solubles. Le *dinitroanthroquinonate* $C^{18}H^{12},C^{14}H^6O^2(AzO^2)^2$ forme des prismes rouges fusibles à 294° en se décomposant.

Le chlore et le brome convertissent le chrysène en dérivés disubstitués. Le *chrysène dichloré* $C^{18}H^{10}Cl^2$ fond à 267° ; le *chrysène dibromé* à 273° ; l'acide azotique donne un mélange de composés mono, di et tétranitrés que l'on épuise par l'alcool qui ne dissout que le *mononitrochrysène* $C^{18}H^{11}(AzO^2)$; celui-ci forme des prismes fusibles à 109°, peu solubles dans l'éther, très solubles dans la benzine et l'acide acétique. La partie insoluble dans l'alcool est traitée par la benzine bouillante qui dissout le composé dinitré et laisse le dérivé tétranitré.

Le *dinitrochrysène* $C^{18}H^{10}(AzO^2)^2$ forme de fines aiguilles jaunes fusibles au-dessus de 300°. Le *tétranitrochrysène* $C^{18}H^8(AzO^2)^4$ est à peu près insoluble dans tous les dissolvants. Il fond au-dessus de 300° et détone quand on continue à le chauffer.

Le chrysène s'oxyde quand on le fait bouillir avec une solution acétique d'acide chromique. La solution précipite par addition

d'eau la chrysène quinone $C^{18}H^{10}O^2$, que l'on purifie en la dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, puis la précipitant par l'eau, et finalement la faisant cristalliser dans la benzine. La *chrysène quinone* $C^{18}H^{10}O^2$ cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 220° en se décomposant, solubles dans l'alcool bouillant, la benzine et l'acide acétique cristallisable. Elle se dissout également dans l'acide sulfurique concentré avec une belle coloration bleue.

Oxydée par le permanganate de potassium, elle se convertit en acide phtalique; chauffée avec la poudre de zinc, elle régénère le chrysène, enfin par l'action de l'acide sulfureux, elle se transforme en *chrysène hydroquinone* $C^{18}H^{10}(OH)^2$ qui s'oxyde lentement à l'air en régénérant la chrysène quinone.

RÉTÈNE $C^{18}H^{18}$

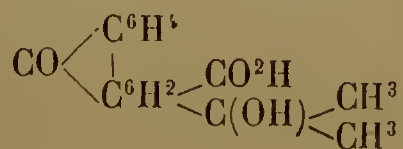
1142. — Le rétène est un hydrocarbure qui existe à l'état cristallisé dans certains lignites. On le trouve dans les portions supérieures des pétroles d'Amérique, ainsi que dans les huiles de goudron de bois, qui constituent la matière première la plus avantageuse pour cette préparation. Ces huiles sont rectifiées, et les parties supérieures, fortement refroidies, laissent déposer le rétène brut que l'on purifie par plusieurs cristallisations.

Il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 98°,5 bouillant vers 350°. Il est très soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il forme un *picrate* $C^{18}H^{18}C^6H^3O(AzO^2)^3$ fusible à 123°, mais qui se dissocie lorsque l'on le lave avec l'alcool froid.

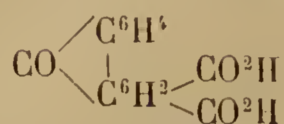
Le brome convertit le rétène en un dérivé dibromé $C^{18}H^{16}Br^2$ fusible à 180° et en *tétrabromorétène* $C^{18}H^{14}Br^4$ fusible à 210°.

Lorsque l'on chauffe avec l'acide chromique une solution acétique de rétène, il se produit divers acides que l'on peut séparer du produit de la réaction au moyen du carbonate de sodium, et la *rétène quinone* $C^{18}H^{16}O^2$. Ce composé cristallise en prismes aplatis orangés, fusibles à 192°, sublimables. La solution alcoolique, additionnée d'une trace de potasse, se colore en rouge sang; cette coloration disparaît au contact de l'air.

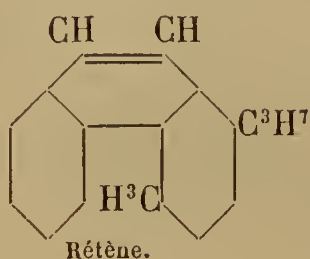
L'oxydation de la rétène quinone par le permanganate de potassium, la convertit en acide oxyisopropylbiphénylène acétone carbonique :



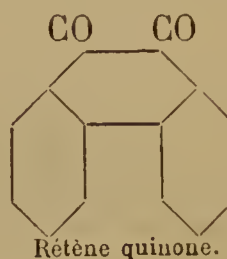
puis en acide biphénylène acétone dicarbonique :



Se fondant sur ces réactions, Bamberger a proposé de représenter les formules du rétène et de la rétène quinone par les schémas suivants :



Rétène.



Rétène quinone.

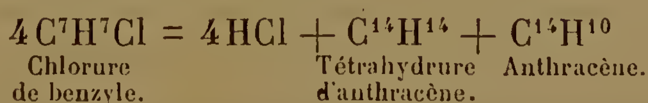
CHAPITRE X

GROUPE DE L'ANTHRACÈNE.

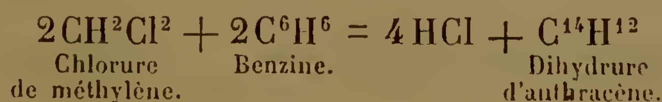
ANTHRACÈNE $C^{14}H^{10}$

1143. — L'anthracène a été signalé, pour la première fois, en 1832, par Dumas et Laurent qui le retirèrent à l'état impur des goudrons de houille. Fritsche l'isola plus tard à l'état de pureté et indiqua ses propriétés ; enfin, en 1867, Graebe et Liebermann en décrivirent de nombreux dérivés et réalisèrent sa transformation en alizarine. C'est de ce moment que l'anthracène prit une grande importance industrielle et que les huiles lourdes des goudrons de houille, jusque-là presque sans valeur, furent étudiées et exploitées avec soin.

On a réalisé de très nombreuses synthèses de l'anthracène. Ce composé se produit en effet dans un très grand nombre de réactions pyrogénées, et cela d'autant plus facilement que la température est plus élevée ; mais parmi ces synthèses, deux nous intéressent davantage parce qu'elles ont lieu à une température relativement basse. Il se produit, quand on chauffe avec l'eau le chlorure de benzyle (Liebermann) :


$$4C^7H^7Cl = 4HCl + C^{14}H^{14} + C^{14}H^{10}$$
Chlorure de benzyle. — Tétrahydrure d'anthracène. — Anthracène.

Son hydrure se forme quand on traite la benzine par le chlorure de méthylène en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) :


$$2CH^2Cl^2 + 2C^6H^6 = 4HCl + C^{14}H^{12}$$
Chlorure de méthylène. — Benzine. — Dihydrure d'anthracène.

et ce dihydrure régénère l'anthracène quand on le traite par les oxydants, même les plus faibles.

Extraction de l'anthracène. — Les huiles lourdes des goudrons de houille passant à une température supérieure à 220° sont de nouveau distillées dans de grands cylindres en fonte où on fait barboter continuellement un courant, soit de vapeur d'eau, soit de gaz d'éclairage. On rejette les premières portions et on refroidit le reste qui se prend bientôt en une masse butyreuse verdâtre ;

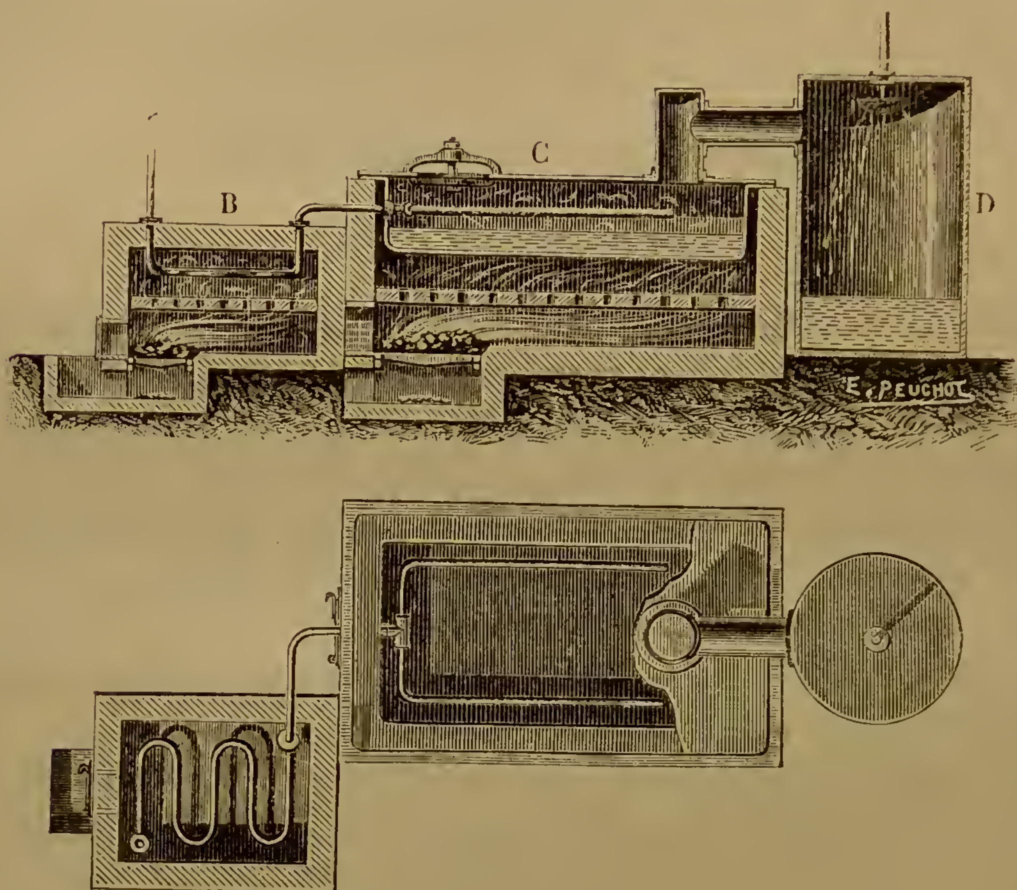


Fig. 89.

on la turbine pour lui enlever la petite quantité d'hydrocarbures liquides qu'elle peut contenir, puis on la pulvérise et l'on la livre au commerce sous le nom d'*anthracène brut*. Ce composé, qui contient en général 60 °/₀ d'anthracène, renferme en outre les hydrocarbures supérieurs, phénanthrène, méthylanthracènes, chrysène, pyrène, fluoranthène, acénaphthène. Pour le purifier on le laisse digérer avec de petites quantités d'hydrocarbures des huiles légères, et on turbine le produit. La naphtaline, le phénol, la plupart des hydrocarbures étrangers se dissolvent, et la teneur du produit solide en anthracène monte à 95 °/₀.

On purifie souvent aussi l'anthracène brut par sublimation. Cette opération a lieu dans des caisses plates en tôle C que l'on chauffe à 200°. Les vapeurs d'anthracène sont entraînées par un courant de vapeur d'eau surchauffée à 240° produit en B, puis condensées dans une chambre D où l'on fait tomber continuellement une pluie d'eau froide. L'anthracène est alors lavé et égoutté. Ce procédé fournit un anthracène beaucoup moins pur que le procédé par voie humide, mais l'anthracène ainsi obtenu est beaucoup moins coloré.

Pour obtenir l'anthracène chimiquement pur, on distille l'anthracène commercial à plusieurs reprises, en recueillant ce qui passe entre 350° et 360°, et on purifie cette portion par plusieurs cristallisations dans la benzine bouillante et finalement dans l'alcool; enfin on sublime le produit obtenu qui est encore coloré, en ayant soin de le maintenir à une température inférieure à son point d'ébullition.

L'anthracène cristallise en belles lames d'un blanc brillant, possédant une belle fluorescence violette. Il fond à 213°, et se sublime quand on le maintient quelque temps à cette température. Il bout vers 360°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble à froid dans 15 parties d'alcool et 10 parties de benzine. Il est plus soluble dans l'éther et le chloroforme, peu soluble dans le pétrole.

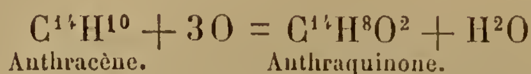
L'anthracène s'unit en solution dans la benzine avec l'acide picrique en donnant un picrate $C^{14}H^{10},2C^6H^3O(AzO^2)^3$ fusible à 170°. Cette combinaison est facilement dissociée par l'alcool et l'éther. Il se combine également avec la dinitro-anthraquinone en formant des lamelles roses également dissociables par l'alcool et l'éther. Cette combinaison, fréquemment utilisée pour caractériser l'anthracène (réaction de Fritsche), ne réussit qu'avec l'anthracène déjà presque pur. Une quantité un peu notable d'impuretés donne lieu à un dépôt de lamelles bleues, et on n'obtient plus du tout de réaction lorsque la masse ne renferme plus que 39 °/₀ d'anthracène.

Lorsque l'on expose à la lumière une solution d'anthracène, il se dépose des cristaux fusibles à 244°, insolubles dans la plupart des dissolvants, et qui constituent le *paranthracène* $(C^{10}H^{14})^n$. Par fusion, ils régénèrent l'anthracène.

Le chlore et le brome l'attaquent en donnant des produits de

substitution ; l'acide sulfurique l'attaque aussi vivement en donnant des acides anthracène sulfoniques ; au contraire, l'acide azotique ne donne pas de dérivé nitré.

Les oxydants convertissent d'abord l'anthracène en anthraquinone.



$$C^{14}H^{10} + 3O = C^{14}H^{8}O^{2} + H^{2}O$$

Anthracène. Anthraquinone.

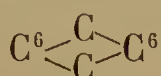
Cette réaction s'effectue assez intégralement pour permettre de doser l'anthracène dans un mélange d'hydrocarbures, et voici la marche qu'il convient de suivre ponctuellement pour obtenir un résultat exact. On dissout 1 gramme de la matière à essayer dans 45 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, on porte à l'ébullition, et on y fait tomber lentement une dissolution de 15 grammes d'acide chromique dans 10 centimètres cubes d'acide acétique et 10 centimètres cubes d'eau. On fait bouillir pendant 4 heures, et on laisse reposer pendant 12 heures, puis on étend de 400 centimètres cubes d'eau et on laisse reposer 3 heures. On filtre, on lave le précipité d'anthraquinone d'abord à l'eau pure, puis à la potasse bouillante, et à l'eau bouillante. On fait alors tomber l'anthraquinone dans une capsule, on la sèche à 100°, on la dissout dans 10 fois son poids d'acide sulfurique fumant (68° B), et on chauffe 10 minutes à 100°. Après 12 heures de repos, on ajoute 200 centimètres cubes d'eau, on recueille sur un filtre taré le précipité d'anthraquinone, on le lave à la potasse, puis à l'eau, on le sèche à 100° et on le pèse. Il est bon ensuite de calciner l'anthraquinone et le filtre et de déduire du poids trouvé le poids des cendres (M. Lucius et Bruning).

Cette méthode ne donne de résultats qu'à condition d'être scrupuleusement exécutée ; de plus elle ne tient pas compte du méthylanthracène qui se trouve mélangé avec l'anthracène et qui a une valeur commerciale égale à celle de l'anthracène puisqu'il fournit des matières colorantes de même nuance ; le méthylanthracène est en effet oxydé par l'acide chromique en donnant un acide anthraquinone carbonique qui est enlevé par les lavages à la potasse.

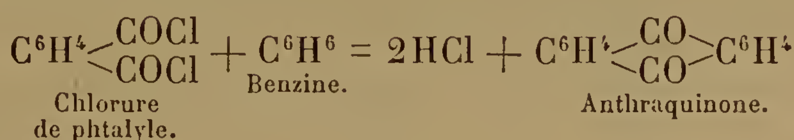
DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ANTHRACÈNE.

1144. — Il est indispensable de fixer la formule de l'anthracène pour pouvoir nous rendre compte de l'isomérie des dérivés de

substitution de l'anthracène. Les synthèses que nous avons relatées plus haut nous montrent que ce composé contient deux noyaux C^6H^5. Or il est à remarquer que dans aucune synthèse, ni dans aucun dédoublement, on ne voit apparaître de dérivés du diphényle. Il est donc vraisemblable que les deux noyaux benzéniques sont unis par les deux derniers atomes d'hydrogène et que l'on peut représenter le noyau fondamental de l'anthracène par le schéma suivant :



Cette formule est confirmée par une synthèse de l'anthraquinone qui ne diffère de l'anthracène que par remplacement de H^2 par O^2 et qui peut facilement être convertie de nouveau en anthracène. Elle prend naissance quand on fait réagir le chlorure d'o.-phtalyle sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) :



De plus elle nous montre que, au moins pour l'un des noyaux C^6H^4, les deux groupes CO sont en situation ortho. Comme on n'obtient jamais dans le dédoublement de l'anthracène que de l'acide o. phtalique, il paraît vraisemblable que l'union de ces deux carbonyles avec le second groupe C^6H^4 se fait également en situation ortho.

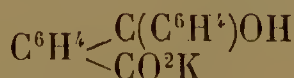
Nous avons fait remarquer que le chlorure de phtalyle était un mélange de deux chlorures isomériques que l'on ne sait séparer :



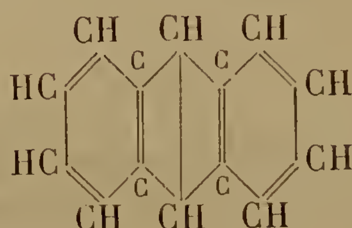
et nous avons admis que, dans cette synthèse de l'anthraquinone, c'était le chlorure symétrique qui intervenait. Si l'on admettait que ce corps se forme aux dépens du chlorure dissymétrique, on serait conduit à lui attribuer la formule :



Un tel composé devrait se combiner avec la potasse en donnant le sel de potassium d'un acide alcool.



Or l'anthraquinone ne possède aucune réaction de ce genre, et nous devons admettre la formule donnée plus haut comme démontrée. L'anthracène en dérive par remplacement des deux atomes d'oxygène par deux d'hydrogène. Pour que la saturation des atomes de carbone subsiste, il faut admettre que les deux atomes de carbone ainsi modifiés échangent entre eux une affinité, ce qui conduit pour l'anthracène à la formule :

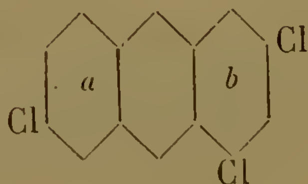


Or cette formule nous permet de prévoir comme dérivés de substitution par un même élément :

3	dérivés	monosubstitués.	
15	—	di	—
32	—	tri	—
60	—	tétra	—
66	—	penta	—
60	—	hexa	—
32	—	hepta	—
15	—	octo	—
3	—	nono	—
1	—	déca	—

soit en tout 287 composés différents. Malgré ce nombre inouï de substitutions possibles, on connaît les formules de structure d'un certain nombre de dérivés de l'anthracène, soit que l'on ait pu les obtenir par synthèse, soit qu'ils présentent des dédoublements qui aient permis d'établir leur constitution.

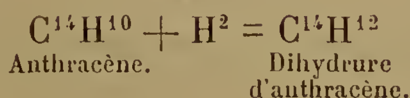
Aucune nomenclature convenable des dérivés anthracéniques n'a encore été proposée. Nous croyons que l'on arriverait à une nomenclature précise et peu compliquée en désignant les deux noyaux par *a* et *b*, et désignant leurs atomes d'hydrogène par rapport à un des groupes CH qui les réunit par les préfixes ortho, méta, para et ana (les mêmes que dans la série de la quinoléine). Ainsi le trichloranthracène



serait désigné par a. méta b. ortho b. ana trichloranthracène. Ce nom serait certainement long, mais il indique d'une manière précise la constitution de ces composés, ce qui est impossible avec les nomenclatures adoptées aujourd'hui.

HYDRURES D'ANTHRACÈNE.

1145. — L'anthracène peut fixer deux atomes d'hydrogène en donnant un dihydrure



$$C^{14}H^{10} + H^2 = C^{14}H^{12}$$

Anthracène. Dihydrure d'anthracène.

lorsque l'on traite sa solution alcoolique par l'amalgame de sodium. Une fois la réaction terminée, on le précipite par addition d'eau, et on le sépare de l'anthracène resté inaltéré en le dissolvant dans la benzine et ajoutant de l'acide picrique. L'anthracène se précipite à l'état de picrate, tandis que la solution, agitée avec l'ammoniaque pour enlever l'excès d'acide picrique, puis évaporée, laisse le dihydrure d'anthracène.

Il cristallise en tables clinorhombiques insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il fond à 106°, se sublime facilement et bout à 305° sans décomposition, mais lorsque l'on chauffe sa vapeur au rouge, elle se dédouble en anthracène et hydrogène.

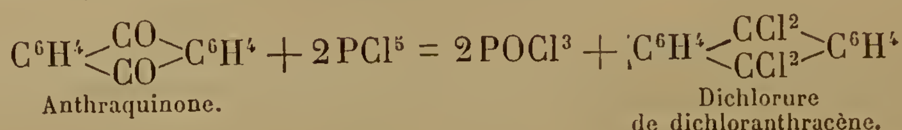
Lorsque l'on chauffe le dihydrure d'anthracène avec l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à 220° pendant 10 heures, il fixe de nouveau quatre atomes d'hydrogène et donne l'hexahydrure $C^{14}H^{16}$, fusible à 63°, bouillant à 290°. Celui-ci cristallise en lamelles très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le brome et les oxydants attaquent ces hydrures; ils leur enlèvent d'abord les atomes d'hydrogène surajoutés et les convertissent en anthracène, puis ils agissent sur ce dernier en donnant de l'anthraquinone ou des dérivés bromés.

ANTHRACÈNES CHLORÉS.

1146. — Le chlore agit sur l'anthracène en donnant des produits d'addition et des produits de substitution. Lorsque l'on dirige un courant lent de chlore dans une solution sulfocarbonique très étendue d'anthracène maintenue à 0°, il se dépose des cristaux

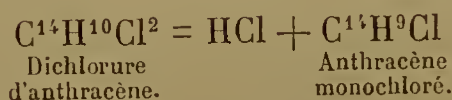
peu solubles de *dichlorure* $C^{14}H^{10}Cl^2$. Ce composé est peu stable et perd une molécule d'acide chlorhydrique dès la température ordinaire en donnant le monochloranthracène. Si l'on continue l'action du chlore sur la solution d'anthracène, celle-ci s'épaissit, puis redevient limpide ; on évapore la solution, et on fait cristalliser le résidu dans l'éther. On obtient ainsi des prismes qui sont constitués par un *dichlorure de dichloranthracène* $C^{14}H^8Cl^2,Cl^2$, fusibles à 149°, peu solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans le chloroforme et la benzine. On connaît un isomère de ce composé que l'on obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur l'anthraquinone.



Il fond à 203°, est soluble dans l'éther et le pétrole. Ses dissolutions présentent une belle fluorescence bleue.

Enfin, l'action du chlore à refus sur l'anthracène à une température de 230° fournit le *tétrachlorure de dichloranthracène* $C^{14}H^8Cl^2,Cl^4$ qui se dépose en prismes jaune clair, fusibles à 141° en se décomposant.

Les composés de substitution proprement dits proviennent de la décomposition des précédents ; ainsi le dichlorure d'anthracène se décompose par ébullition avec l'eau en donnant le *monochloranthracène*.



Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaune d'or fusibles à 103°, très solubles dans l'éther et la benzine. Il donne avec l'acide picrique une combinaison cristallisée en magnifiques aiguilles écarlates.

Le chlore réagit à 100° sur l'anthracène en donnant un dérivé dichloré $C^{14}H^8Cl^2$, sublimable en longues aiguilles jaunes fusibles à 209°. Sa solution alcoolique offre une magnifique coloration bleue. Les oxydants le convertissent en anthraquinone, ce qui permet de lui attribuer la formule :



Lorsque l'on décompose par la potasse alcoolique le dichlo-

rure de dichloranthracène, on obtient un *trichloranthracène* $C^{14}H^7Cl^3$ cristallisé en longues aiguilles jaunes fusibles à 162°. De même, le tétrachlorure de dichloranthracène se convertit en *tétrachloranthracène* $C^{14}H^6Cl^4$ qui cristallise en aiguilles jaune d'or fusibles à 220°, peu solubles à froid dans l'alcool et la benzine, plus solubles à chaud. L'acide azotique le convertit en dichloranthraquinone. On doit donc attribuer à ce composé la formule :

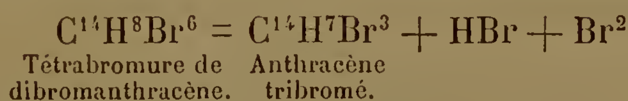


$$C^6H^3Cl<{}^{CCl}_{CCl}>C^6H^4$$

Enfin, lorsque l'on fait agir le chlore sur l'anthracène en présence de chlorure d'antimoine, la chloruration est poussée plus loin. On obtient un mélange d'hexachloro, d'heptachloro et d'octochloranthracènes. Le premier de ces composés $C^{14}H^4Cl^6$, forme des aiguilles jaunes fusibles à 320°, sublimables. Il est insoluble dans la plupart des dissolvants usuels, soluble dans la nitrobenzine et le pétrole. L'*heptachloranthracène*, qui n'est peut-être qu'un mélange, fond à 350° ; il ressemble beaucoup au précédent. L'*octochloranthracène* $C^{14}H^2Cl^8$ fond au-dessus de 350°.

ANTHRACÈNES BROMÉS.

1147. — L'anthracène fournit avec le brome une série de composés absolument comparables à ceux qu'il donne avec le chlore. Ainsi on connaît un *dibromure d'anthracène* $C^{14}H^{10}Br$ cristallisé en prismes clinorhombiques, se décomposant quand on les chauffe en perdant de l'acide bromhydrique : un *tétrabromure de dibromanthracène* $C^{14}H^8Br^2,Br^4$, qui cristallise en tables fusibles à 170°, en se décomposant avec formation de tribromanthracène :

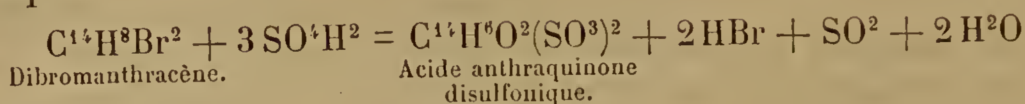


$$\underset{\text{Tétrabromure de dibromanthracène.}}{C^{14}H^8Br^6} = \underset{\text{Anthracène tribromé.}}{C^{14}H^7Br^3} + HBr + Br^2$$

La potasse alcoolique le convertit en tétrabromanthracène. Celui-ci absorbe les vapeurs de brome en donnant un tétrabromure $C^{14}H^6Br^4,Br^4$ fusible vers 212°, insoluble dans presque tous les dissolvants.

Les dérivés de substitution bromés de l'anthracène, sont : le *monobromanthracène* $C^{14}H^9Br$, qui se forme dans la décomposition du dibromure. Il fond à 100° et se dissout dans la benzine et l'acide acétique ; il est peu soluble dans l'alcool. Son picrate cristallise magnifiquement

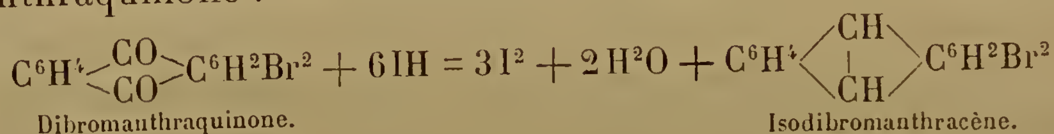
Le *dibromanthracène* $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CBr\\ |\\ CBr\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$ est le produit principal de l'action du brome sur une solution sulfocarbonique d'anthracène. Il cristallise en longues aiguilles jaune d'or, peu solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine froide, solubles dans la benzine et le xylène bouillants. Il fond à 221° et se sublime. La potasse alcoolique le convertit de nouveau en anthracène; les oxydants le transforment en anthraquinone. Lorsque l'on le chauffe avec l'acide sulfurique fumant, il se produit de l'acide anthraquinosulfonique:



$$C^{14}H^8Br^2 + 3\,SO^4H^2 = C^{14}H^6O^2(SO^3)^2 + 2\,HBr + SO^2 + 2\,H^2O$$

Dibromanthracène. Acide anthraquinone disulfonique.

On connaît un isomère de ce composé, l'*isodibromanthracène*, que l'on obtient en réduisant par l'acide iodhydrique la dibromanthraquinone :



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2Br^2 + 6\,IH = 3\,I^2 + 2\,H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^2Br^2$$

Dibromanthraquinone. Isodibromanthracène.

Il cristallise en lamelles jaunes fusibles à 191°, assez solubles dans la benzine et l'alcool.

Nous avons indiqué plus haut le mode de formation du tribromanthracène par décomposition du tétrabromure d'anthracène dibromé. Il cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 169°, sublimables. Les oxydants le convertissent en anthraquinone monobromée ; un seul des atomes de brome est donc substitué dans les noyaux C^6H^4.

Le *tétrabromanthracène* $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CBr\\ |\\ CBr\end{matrix}\right\rangle C^6H^2Br^2$ qui se forme dans la décomposition du même tétrabromure par la potasse alcoolique, forme des aiguilles jaunes, fusibles à 254°, peu solubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans le xylène bouillant. Il fixe les vapeurs de brome, et le tétrabromure auquel il donne naissance, décomposé par la potasse alcoolique, fournit l'*hexabromanthracène* $C^{14}H^4Br^6$, fusible à 370°.

L'action du brome sur l'anthracène en présence d'une certaine quantité d'iode fournit un autre anthracène hexabromé fusible à 310°, sublimable. Il se produit en même temps l'*anthracène heptabromé* $C^{14}H^3Br^7$, fusible au-dessus de 350°, soluble dans le

chloroforme bouillant, et l'*anthracène octobromé* $C^{14}H^2Br^8$, insoluble dans le chloroforme, se sublimant sans fondre à température élevée.

ACIDES ANTHRACÈNE SULFONIQUES.

1148. — L'anthracène se dissout dans l'acide sulfurique en donnant deux acides monosulfonés isomères $C^{14}H^9SO^3H$ et deux acides disulfonés $C^{14}H^8(SO^3H)^2$.

Les acides monosulfonés se préparent en chauffant au bain-marie 1 partie d'anthracène avec 3 parties d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'une portion de la masse se dissolve dans l'eau avec une couleur brune ; on dissout alors le tout dans l'eau bouillante, on filtre pour séparer l'anthracène inattaqué, et on sature la solution bouillante par le carbonate de plomb. Par concentration, le sel β se dépose le premier ; le sel α reste dans les eaux mères. On les purifie par de nouvelles cristallisations, puis on les décompose par l'hydrogène sulfuré.

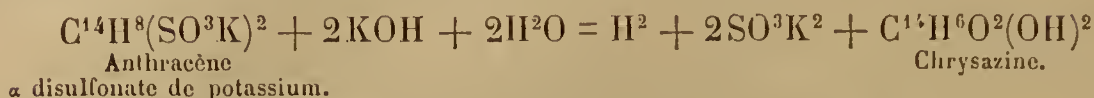
L'acide *α anthracène sulfoné* cristallise en tables d'un jaune clair, plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Son sel de baryum $(C^{14}H^9SO^3)^2Ba,6H^2O$ forme des aiguilles jaunâtres assez solubles. Le sel de plomb $(C^{14}H^9SO^3)^2Pb,4H^2O$ est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud. Par fusion avec la potasse, il donne naissance à l'α anthrol.

L'*acide β anthracène sulfoné* $C^{14}H^9,SO^3H$ cristallise en beaux prismes jaunes peu solubles dans l'eau. Son sel de sodium est aussi peu soluble dans l'eau ; le sel de plomb $(C^{14}H^9SO^3)^2Pb,7H^2O$ est très peu soluble dans l'eau.

L'*acide disulfoné* $C^{14}H^8(SO^3H)^2$ se prépare en employant l'acide sulfurique fumant ; la liqueur étendue d'eau est précipitée par l'acétate de plomb, filtrée, débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, puis saturée par le carbonate de baryum à chaud. Par refroidissement de la liqueur filtrée, il se dépose des cristaux que l'on peut séparer par cristallisations fractionnées, puis décomposer par un acide. La proportion des deux acides disulfonés dépend de la température de l'attaque. A basse température, on obtient surtout l'acide α, tandis que c'est l'acide β qui prédomine à température élevée.

L'*anthracène α disulfonate de baryum* $C^{14}H^8(SO^3)^2Ba,4H^2O$ cris-

tallise en aiguilles très peu solubles dans l'eau. Par fusion avec la potasse, il fournit la chrysazine (dioxyanthraquinone) :



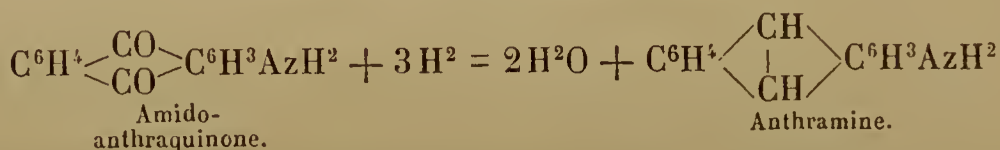
$$C^{14}H^{8}(SO^{3}K)^{2} + 2KOH + 2H^{2}O = H^{2} + 2SO^{3}K^{2} + C^{14}H^{6}O^{2}(OH)^{2}$$

Anthracène α disulfonate de potassium. — Chrysazine.

L'*anthracène β disulfonate de baryum* $C^{14}H^{8}(SO^{3})^{2}Ba,4H^{2}O$, forme de petites lamelles plus solubles que le précédent; par fusion avec la potasse, il donne un isomère de la chrysazine, l'anthrarufine.

ANTHRAMINE.

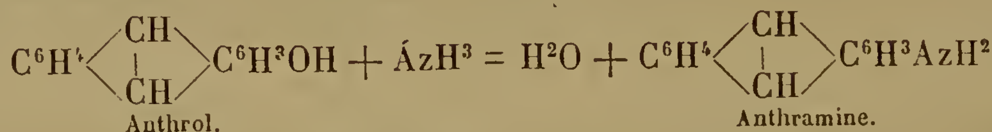
1149. — L'anthracène ne donne pas de dérivés nitrés; lorsqu'on le traite par l'acide azotique fumant, il s'oxyde et se convertit en anthraquinone. On connaît cependant un dérivé amidé de l'anthracène, l'*anthramine*, obtenue en réduisant l'amidoanthraquinone par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge.



$$C^{6}H^{4}<^{CO}_{CO}>C^{6}H^{3}AzH^{2} + 3H^{2} = 2H^{2}O + C^{6}H^{4}<^{CH}_{CH}>C^{6}H^{3}AzH^{2}$$

Amido-anthraquinone. — Anthramine.

Ce même composé se forme lorsque l'on traite l'anthrol par l'ammoniaque et le chlorure de zinc :



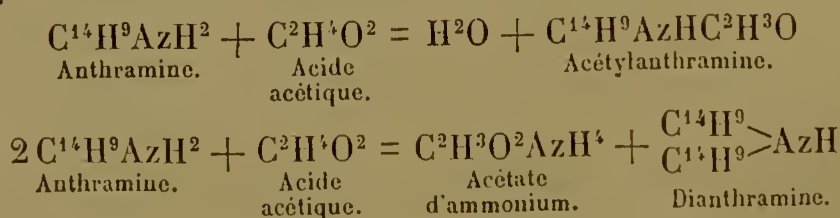
$$C^{6}H^{4}<^{CH}_{CH}>C^{6}H^{3}OH + AzH^{3} = H^{2}O + C^{6}H^{4}<^{CH}_{CH}>C^{6}H^{3}AzH^{2}$$

Anthrol. — Anthramine.

L'anthramine cristallise en fines lamelles jaunes, fusibles à 236°, volatiles avec la vapeur d'eau. Elle est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Sa solution acétique se colore en rouge par addition d'une goutte d'acide azotique fumant, et en bleu quand on la chauffe avec l'acide arsénique.

Son *chlorhydrate* $C^{14}H^{11}Az,HCl$ est peu soluble dans l'eau; quand on y ajoute un grand excès d'eau, il est décomposé, et la base libre est précipitée.

Lorsque l'on chauffe l'anthramine avec l'acide acétique cristallisable, il se produit à la fois de l'acétylanthramine et de la dianthramine.



$$C^{14}H^{9}AzH^{2} + C^{2}H^{4}O^{2} = H^{2}O + C^{14}H^{9}AzHC^{2}H^{3}O$$

Anthramine. — Acide acétique. — Acétylanthramine.

$$2C^{14}H^{9}AzH^{2} + C^{2}H^{4}O^{2} = C^{2}H^{3}O^{2}AzH^{4} + {}^{C^{14}H^{9}}_{C^{14}H^{9}}>AzH$$

Anthramine. — Acide acétique. — Acétate d'ammonium. — Dianthramine.

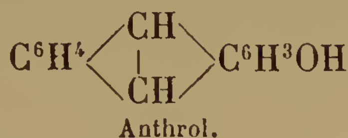
L'acétylanthramine reste en solution dans l'acide acétique et peut en être précipitée par addition d'eau, tandis que la dianthramine se dépose pendant l'ébullition.

L'acétylanthramine cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 240°, solubles dans l'alcool avec une fluorescence bleue. La *dianthramine* cristallise en petites paillettes infusibles à 320°, peu solubles dans les dissolvants neutres ; l'acide sulfurique la dissout en se colorant en vert bleu.

OXYANTHRACÈNES.

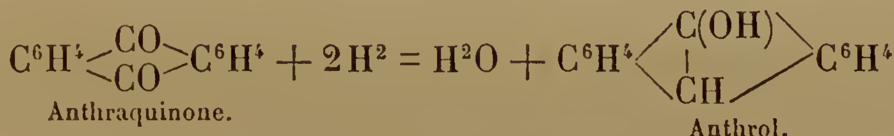
1150. — Les trois monooxyanthracènes prévus la théorie sont connus, l'un renferme l'oxhydrile dans un des groupes CH ; c'est l'*anthranol;* les deux autres correspondent aux deux acides anthracène monosulfonés, ce sont les *anthrols :*


Anthranol.


Anthrol.

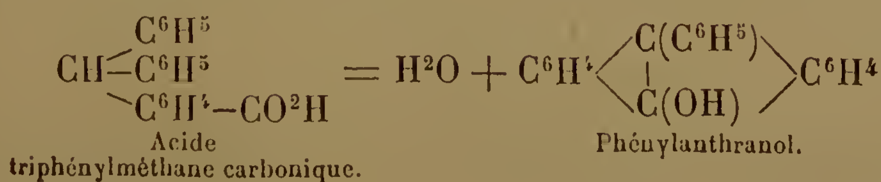
On connaît en outre trois dioxyanthracènes.

L'anthranol se produit par réduction de l'anthraquinone :


Anthraquinone. Anthrol.

On dissout 10 grammes d'anthraquinone dans 500 grammes d'acide acétique cristallisable, et on ajoute 25 grammes d'étain en grenaille, et peu à peu de l'acide chlorhydrique fumant. On fait bouillir jusqu'à décoloration complète de la liqueur, on laisse refroidir, on ajoute un grand excès d'eau (acidulée par l'acide chlorhydrique pour ne pas précipiter l'étain), et on fait cristalliser le précipité dans l'acide acétique.

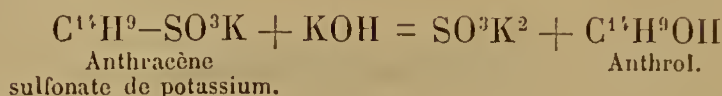
Un procédé de synthèse qui s'applique, non à l'anthrol lui-même, mais aux anthrols substitués, consiste à traiter les acides triphénylméthane carboniques (phtalines) par un déshydratant tel que l'acide sulfurique concentré :


Acide triphénylméthane carbonique. Phénylanthranol.

Ce mode de formation a valu à ces composés le nom de *phtalidines* sous lequel ils sont souvent désignés.

L'anthranol cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 167-170° en se décomposant ; distillé avec la poudre de zinc, il fournit de l'anthracène. Les oxydants le transforment de nouveau en anthraquinone.

L'α *anthrol* s'obtient par fusion de l'acide anthracène monosulfonique avec la potasse :



Le produit de la réaction est dissous dans l'eau, additionné d'acide chlorhydrique, puis on purifie le précipité qui se forme par cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther. Il cristallise en longues aiguilles jaune clair se décomposant sans fondre vers 250° ; il est très peu soluble dans l'eau et le chloroforme, soluble dans les alcalis, l'alcool, l'éther et la benzine. Ses solutions attirent vivement l'oxygène de l'air.

Le β *anthrol*, obtenu de même par fusion avec la potasse de l'acide β sulfoné, ressemble beaucoup au précédent. Il est moins soluble dans l'alcool et l'éther.

Les dioxyanthracènes se forment lorsque l'on traite les acides anthracènes disulfoniques par la potasse fondante ; toutefois ils sont très oxydables et le produit principal de la réaction est formé par les dioxyanthraquinones correspondantes. Il est donc bon d'éviter le contact de l'air.

L'α dioxyanthracène ou *chrysazol* cristallise en aiguilles jaunes, se décomposant sans fondre vers 220°. Il est assez soluble dans l'alcool ; cette solution est jaune avec une fluorescence bleue. Le chlorure de fer ou l'eau de brome colorent cette solution en bleu verdâtre. L'anhydride acétique le convertit en un diacétate $C^{14}H^8O^2(C^2H^3O)^2$ fusible à 184°.

Le β dioxyanthracène ou *rufol* cristallise en aiguilles jaunes très solubles dans l'alcool, et ressemblant beaucoup au chrysazol ; son diacétate cristallise en lamelles fusibles à 196°.

Un autre dioxyanthracène est l'*anthrahydroquinone*



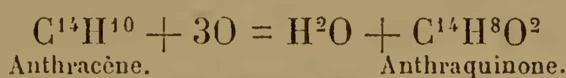
que l'on obtient en chauffant de l'anthraquinone avec une solu-

tion étendue de soude et de la poudre de zinc. Une fois l'anthraquinone dissoute, on filtre la solution et on la précipite par l'acide chlorhydrique, puis on la lave et on la sèche. L'anthrahydroquinone est incolore, elle se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge; est très oxydable, surtout à l'état humide. Aussi convient-il d'exécuter sa préparation et sa dessiccation dans un courant de gaz inerte.

ANTHRAQUINONE.

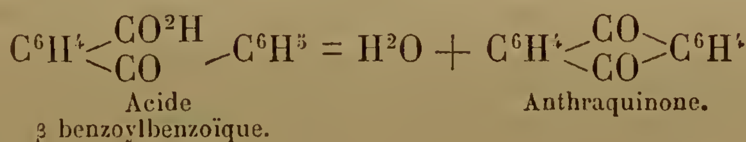
1151. — L'anthraquinone a été entrevue par Laurent, puis par Anderson; elle a été principalement étudiée par Graebe et Liebermann, et constitue le premier terme de passage entre l'anthracène et l'alizarine dans la préparation industrielle de ce dernier corps.

On l'obtient en quantité théorique en oxydant l'anthracène au moyen de l'acide chromique (Graebe et Liebermann).



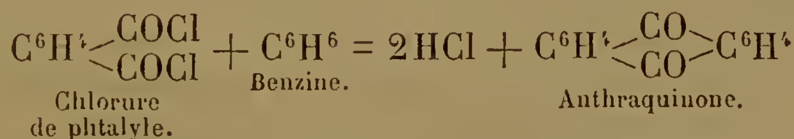
$$\underset{\text{Anthracène.}}{C^{14}H^{10}} + 3O = H^2O + \underset{\text{Anthraquinone.}}{C^{14}H^8O^2}$$

Sa synthèse a pu être réalisée : en traitant l'acide β benzoylbenzoïque par l'anhydride phosphorique (Behr et V. Dorp) :



$$\underset{\text{Acide β benzoylbenzoïque.}}{C^6H^4{<}^{CO^2H}_{CO{-}C^6H^5}} = H^2O + \underset{\text{Anthraquinone.}}{C^6H^4{<}^{CO}_{CO}{>}C^6H^4}$$

ou bien en traitant le chlorure de phtalyle par la benzine en présence de zinc métallique (Piccard), ou mieux de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts).



$$\underset{\text{Chlorure de phtalyle.}}{C^6H^4{<}^{COCl}_{COCl}} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} = 2HCl + \underset{\text{Anthraquinone.}}{C^6H^4{<}^{CO}_{CO}{>}C^6H^4}$$

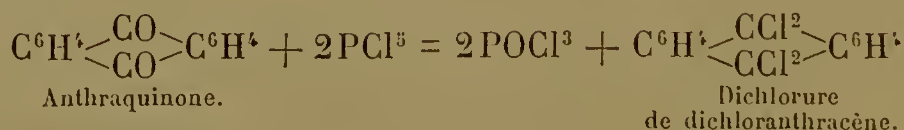
Pour préparer industriellement l'anthraquinone, on utilise aujourd'hui à peu près uniquement l'action de l'acide sulfurique et du dichromate de potassium sur l'anthracène. On détermine exactement (voir § 1143) la proportion d'anthracène contenu dans l'hydrocarbure à oxyder, et on mélange dans de grandes cuves en bois doublées de plomb 110 kilogrammes d'anthracène (à 100 0/0) 3 000 litres d'eau bouillante et 192 kilogrammes de dichromate de potassium. On remue continuellement la masse, et on y fait couler un mince filet d'acide sulfurique (272 kilogrammes) étendu de

son volume d'eau. L'opération dure 8 à 10 heures. Vers la fin de la réaction, la chaleur dégagée n'est plus suffisante pour maintenir la masse en ébullition. On y fait alors passer un courant de vapeur d'eau. Lorsque tout le dichromate de potassium est réduit, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau et on filtre, puis on turbine l'anthraquinone, on la lave et on la sèche.

Cette anthraquinone, encore impure, est dissoute à 80° dans 600 kilogrames d'acide sulfurique concentré. La température s'élève à 100°; on la maintient jusqu'à ce que le liquide précipite en blanc par addition d'eau. On décante alors le liquide dans des bacs en plomb où il se refroidit et se prend en une masse cristalline. On la fait bouillir avec vingt fois son poids d'eau et on passe au filtre-presse. Les eaux mères qui s'écoulent sont colorées en brun et contiennent les impuretés à l'état d'acides sulfoconjugués, tandis que l'anthraquinone doit être faiblement colorée. On la sèche et on la sublime dans des appareils semblables à ceux que l'on emploie pour l'anthracène. Dans une opération bien conduite, 110 kilogrammes d'anthracène réel, fournissent environ 120 kilogrammes d'anthraquinone pure.

L'anthraquinone cristallise en aiguilles d'un jaune rougeâtre, fusibles à 273°, facilement sublimables. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans la benzine et dans l'acide azotique bouillant d'une densité 1,4, qui la dépose inaltérée par le refroidissement. Elle est très stable, n'est attaquée ni par les oxydants, ni par le brome à froid; à 100° le brome et le chlore l'attaquent. L'acide sulfurique la convertit en dérivés sulfoconjugués. De même, par l'action de l'acide azotique, ou mieux d'un mélange d'acides azotique et sulfurique, elle se convertit en un dérivé dinitré. (On sait que dans les mêmes conditions l'anthracène ne fournit pas de composé nitré.)

Le perchlorure de phosphore la convertit en dichlorure de dichloranthracène.



$$C^6H^4<{CO \atop CO}>C^6H^4 + 2PCl^5 = 2POCl^3 + C^6H^4<{CCl^2 \atop CCl^2}>C^6H^4$$

Anthraquinone. Dichlorure de dichloranthracène.

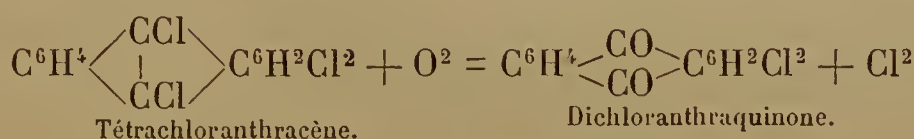
Les agents d'hydrogénation la transforment d'abord en anthrahydroquinone, puis en anthranol.

L'anthraquinone peut être reconnue aux deux réactions suivantes : 1° elle donne une coloration rouge avec l'hydrosulfite de

sodium; 2° elle produit également une coloration rouge quand on la chauffe avec un mélange de poudre de zinc et de soude caustique.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ANTHRAQUINONE.

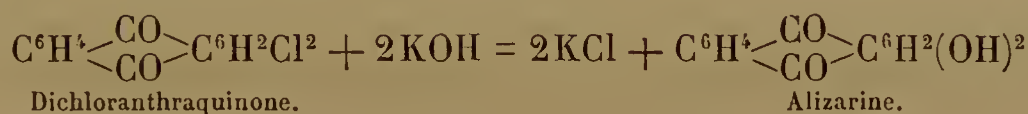
1152. — L'anthraquinone est difficilement attaquée par le chlore seul; en présence de chlorure d'antimoine, l'attaque est plus facile. On obtient aussi les dérivés chlorés de l'anthraquinone par oxydation des anthracènes chlorés; les atomes de chlore qui existent dans les groupes C^6H^4 ne sont pas déplacés dans cette oxydation.



$$C^6H^4\langle{}^{CCl}_{CCl}\rangle C^6H^2Cl^2 + O^2 = C^6H^4<^{CO}_{CO}>C^6H^2Cl^2 + Cl^2$$

Tétrachloranthracène. Dichloranthraquinone.

La *dichloranthraquinone* $C^{14}H^6Cl^2O^2$ s'obtient également par l'action du perchlorure d'antimoine sur l'anthraquinone à la température du bain-marie. Elle cristallise en aiguilles jaunes. Fondue avec la potasse, elle se convertit en alizarine. Les atomes de chlore ont donc dans ce composé une mobilité plus grande que dans la plupart des composés aromatiques.



$$C^6H^4<^{CO}_{CO}>C^6H^2Cl^2 + 2KOH = 2KCl + C^6H^4<^{CO}_{CO}>C^6H^2(OH)^2$$

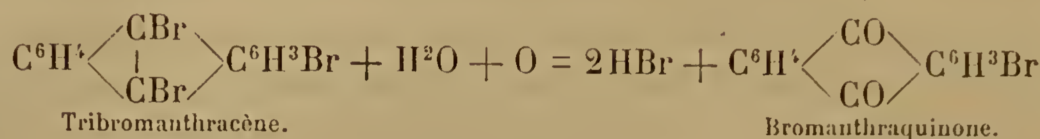
Dichloranthraquinone. Alizarine.

La *trichloranthraquinone* $C^{14}H^5Cl^3O^2$ se forme en chauffant à 180° en tubes scellés l'anthraquinone avec du perchlorure d'antimoine. Elle cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 284°, sublimables en se décomposant partiellement. Elle se dissout dans l'acide acétique et le chloroforme, et est peu soluble dans la benzine bouillante. La potasse la convertit à 200° en purpurine.

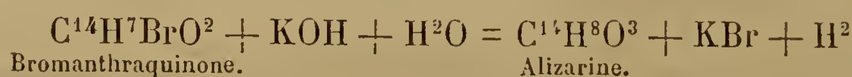
La *tétrachloranthraquinone* $C^{14}H^4Cl^4O^2$, obtenue en prolongeant l'action du perchlorure d'antimoine, peut être séparée de la précédente par cristallisation dans l'acide acétique bouillant. Elle cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 320°; l'ébullition avec la potasse alcoolique ne l'attaque pas. Enfin la *pentachloranthraquinone* $C^{14}H^3Cl^5O^2$ est le produit ultime de l'action du perchlorure d'antimoine à 250° sur l'anthracène. Elle forme des aiguilles insolubles dans presque tous les dissolvants, et se sublimant sans fondre.

ANTHRAQUINONES BROMÉES.

1153. — L'anthraquinone donne naissance à une série de dérivés bromés analogues aux composés chlorés ; nous les décrirons sommairement. La *bromanthraquinone* $C^{14}H^7BrO^2$ s'obtient par oxydation du tribromanthracène.



Elle cristallise en aiguilles jaune clair, fusibles à 187°, sublimables, assez solubles dans la benzine bouillante. Par fusion avec la potasse, elle se convertit en alizarine.



La *dibromanthraquinone* $C^{14}H^6Br^2O^2$ peut de même s'obtenir par oxydation du tétrabromanthracène, ainsi que par l'action du brome sur l'anthraquinone. Elle forme des aiguilles jaune clair, fusibles à 236°,5, sublimables, peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans la benzine. La potasse en fusion la transforme en un mélange d'alizarine et de purpurine. La *tribromanthraquinone* $C^{14}H^5Br^3O^2$ est connue sous deux modifications isomériques. L'une (α), obtenue par oxydation du pentabromanthracène, forme des aiguilles aplaties fusibles à 365°, solubles dans le xylène bouillant et le chloroforme. La modification β, qui se produit dans l'action du brome sur l'anthraquinone, fond à 186° et se sublime à une température plus élevée. Elle se dissout dans l'éther, et en est précipitée par addition d'alcool. Fondue avec la potasse, elle se convertit en purpurine.

La *tétrabromanthraquinone*, obtenue par oxydation de l'hexabromanthracène au moyen de l'acide chromique, cristallise en tables fusibles au-dessus de 370°. Dans l'action du brome à 320° sur la dibromanthraquinone, il se forme une tétrabromanthraquinone fusible à 295°. Enfin, la *pentabromanthraquinone* $C^6H^3Br^5O^2$ est le produit ultime du brome sur l'anthraquinone en présence d'iode. Elle se produit également par oxydation de l'heptabromanthracène, et se présente en aiguilles jaunes, solubles dans le chloroforme, et se sublimant sans fondre, à température très élevée.

NITRO α AMIDO-ANTHRAQUINONES.

1154. — L'anthracène ne donnait pas de dérivés nitrés; au contraire, l'anthraquinone donne naissance à un dérivé mononitré et à deux dérivés dinitrés. On prépare la *mononitroanthraquinone* $C^{14}H^7(AzO^2)O^2$ en dissolvant l'anthraquinone dans 10 fois son poids d'acide azotique fumant, faisant bouillir une demi-heure, puis ajoutant un grand excès d'eau. Le précipité qui se forme est purifié par cristallisations dans la nitrobenzine (Bœttger et Petersen).

Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 230°, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, assez solubles dans le chloroforme et la nitrobenzine. Lorsqu'on la chauffe avec du sulfhydrate d'ammoniaque, elle est réduite, et se convertit en *amido-anthraquinone*, $C^{14}H^7(AzH^2)O^2$, sublimable en aiguilles rouges fusibles à 256°. Malgré son groupe AzH^2, ce corps n'est pas une base et ne donne pas de sels avec les acides, même concentrés.

La *dinitro-anthraquinone* $C^{14}H^6(AzO^2)^2O^2$ a été obtenue par Fritsche dans l'action de l'acide azotique sur l'anthracène. On l'obtient plus aisément en faisant bouillir l'anthraquinone avec un excés d'acide azotique fumant, précipitant le liquide par l'eau, puis faisant cristalliser dans l'alcool bouillant. Ce corps fond à 280° et peut être sublimé sans décomposition quand on le chauffe avec précaution. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, assez soluble dans l'acide acétique bouillant. Il se combine, comme l'acide picrique, avec un grand nombre d'hydrocarbures, tels que l'anthracène, le rétène, le stilbène, le diphényle, le pyrène; ces combinaisons le plus souvent colorés, sont souvent caractéristiques pour ces composés. Aussi sa solution acétique est-elle souvent désignée sous le nom de *réactif de Fritsche.*

La réduction de ce composé par le sulfhydrate d'ammonium fournit la *diamido-anthraquinone* $C^{14}H^6(AzH^2)^2O^2$, qui se sublime en aiguilles aplaties, rouge grenat, fusibles à 236°. Pas plus que le dérivé monoamidé, elle ne peut former de sels avec les acides. Ainsi, elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et en est précipitée inaltérée par addition d'eau.

Lorsque, pour nitrer l'anthraquinone, on emploie un mélange d'acides sulfurique et nitrique, on obtient un composé isomère, cristallisé en petits prismes clinorhombiques fusibles vers 252°,

assez solubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool et l'éther. La réduction de ce composé le convertit en *isodiamido-anthraquinone* $C^{14}H^{6}(AzH^{2})^{2}O^{2}$, en petites aiguilles rouges, fusibles à 236°, solubles dans l'alcool, l'éther et les acides concentrés.

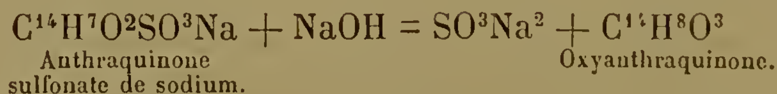
ACIDES ANTHRAQUINONE-SULFONIQUES.

1155. — L'acide sulfurique ordinaire n'agit sur l'anthraquinone qu'à une température très élevée où les acides sulfonés qui prennent naissance sont en partie décomposés. Si l'on emploie l'acide sulfurique fumant, ou mieux l'anhydride sulfurique, la température de la réaction est abaissée, et on obtient, suivant la quantité d'acide employée, l'acide monosulfonique ou l'acide disulfonique.

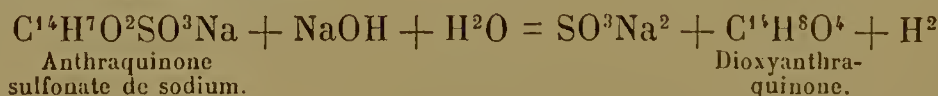
La fabrication industrielle de ces acides est une opération importante ; on obtient en réalité toujours un mélange, et suivant la prédominance de tel ou tel sel, la nuance de l'allizarine qui en dérive est complètement différente.

On prépare l'acide anthraquinone monosulfonique en dissolvant à 100°, une partie d'anthraquinone dans trois parties d'acide sulfurique concentré, et maintenant la température à 250° jusqu'à ce qu'une portion du liquide, additionnée d'un grand excès d'eau, ne donne plus de précipité. On ajoute alors un grand excès d'eau, on sature par la craie, on filtre, et on précipite la solution par l'acide sulfurique si l'on veut préparer l'acide libre, ou par le carbonate de sodium, si c'est le sel sodique que l'on veut obtenir.

L'acide *anthraquinone sulfonique* $C^{14}H^{7}O^{2},SO^{3}H$ est en lamelles jaunes déliquescentes, très solubles dans l'eau chaude et l'alcool, insolubles dans l'éther. Le sel de baryum $(C^{14}H^{7}O^{2}SO^{3})^{2}Ba, H^{2}O$ forme des cristaux jaunes peu solubles. Le sel de sodium cristallise en tables jaunes très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. La fusion avec la potasse le convertit, d'abord en oxyanthraquinone, puis en dioxyanthraquinone ou alizarine :



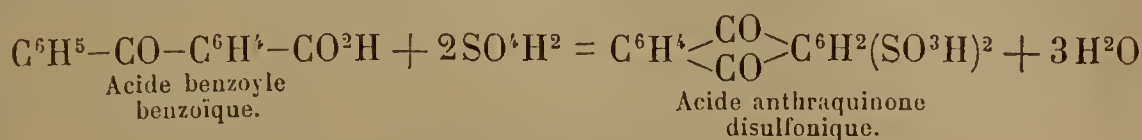
$$\underset{\text{Anthraquinone sulfonate de sodium.}}{C^{14}H^{7}O^{2}SO^{3}Na} + NaOH = SO^{3}Na^{2} + \underset{\text{Oxyanthraquinone.}}{C^{14}H^{8}O^{3}}$$



$$\underset{\text{Anthraquinone sulfonate de sodium.}}{C^{14}H^{7}O^{2}SO^{3}Na} + NaOH + H^{2}O = SO^{3}Na^{2} + \underset{\text{Dioxyanthraquinone.}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + H^{2}$$

L'hydrogène produit dans cette réaction ne se dégage pas, il se fixe sur l'alizarine formée et la convertit en hydroalizarine $C^{14}H^{10}O^{4}$, qui s'oxyde au contact de l'air en régénérant l'alizarine.

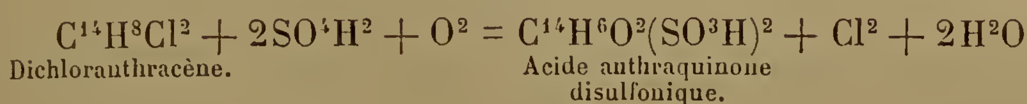
L'acide *anthraquinone disulfonique* $C^{14}H^6O^2(SO^3H)^2$ se produit dans de nombreuses réactions : il se forme quand on chauffe avec l'acide sulfurique fumant l'acide benzoylbenzoïque :



$$C^6H^5-CO-C^6H^4-CO^2H + 2SO^4H^2 = C^6H^4<^{CO}_{CO}>C^6H^2(SO^3H)^2 + 3H^2O$$

Acide benzoyle benzoïque. — Acide anthraquinone disulfonique.

Il prend également naissance quand on chauffe l'anthracène dichloré avec l'acide sulfurique concentré et le bioxyde de manganèse (Perkin).



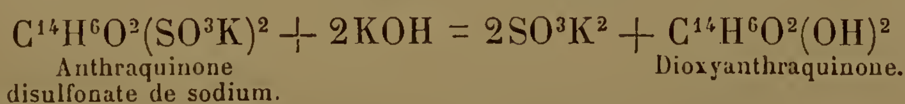
$$C^{14}H^8Cl^2 + 2SO^4H^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2(SO^3H)^2 + Cl^2 + 2H^2O$$

Dichloranthracène. — Acide anthraquinone disulfonique.

L'acide libre cristallise en tables jaunes assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide sulfurique dilué. Ses sels sont généralement plus solubles que ceux de l'acide monosulfonique. Le *sel de baryum* $C^{14}H^6O^2(SO^3)^2Ba$ forme des cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau froide. Le *sel de plomb* $C^{14}H^6O^2(SO^3)^2Pb$ est assez soluble dans l'eau bouillante.

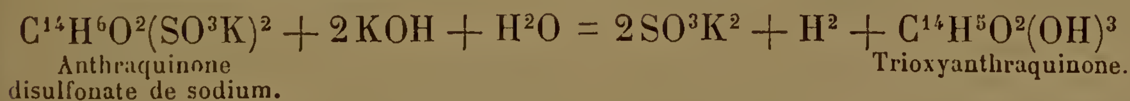
Les anthraquinone-disulfonates sont en réalité formés d'un mélange de deux isomères que l'on peut séparer partiellement par cristallisation de leurs sels de sodium. Le sel α, moins soluble, se dépose le premier.

Lorsque l'on fond avec la potasse caustique les anthraquinone-disulfonates, il se produit d'abord des dioxyanthraquinones, puis, à une température plus élevée, des trioxyanthraquinones :



$$C^{14}H^6O^2(SO^3K)^2 + 2KOH = 2SO^3K^2 + C^{14}H^6O^2(OH)^2$$

Anthraquinone disulfonate de sodium. — Dioxyanthraquinone.



$$C^{14}H^6O^2(SO^3K)^2 + 2KOH + H^2O = 2SO^3K^2 + H^2 + C^{14}H^5O^2(OH)^3$$

Anthraquinone disulfonate de sodium. — Trioxyanthraquinone.

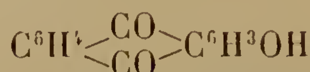
Le sel α fournit principalement une dioxyanthraquinone, la flavopurpurine, tandis que le sel β donne surtout un dérivé trioxhydrilé, l'isopurpurine.

OXYANTHRAQUINONES.

1156. — Les oxyanthraquinones possibles sont extrêmement nombreuses. Quelques-unes ont un grand intérêt comme matières colorantes. Il est toutefois à remarquer que les monoxyanthraquinones et les dioxyanthraquinones, excepté l'alizarine, sont dénuées

de propriétés tinctoriales; au contraire l'alizarine et toutes les polyoxyanthraquinones sont de belles matières colorantes dont un grand nombre existent dans divers végétaux et qui peuvent être reproduites synthétiquement.

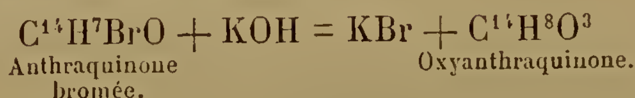
Les monooxyanthraquinones



$$C^6H^4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C^6H^3OH$$

peuvent exister sous deux formes isomériques suivant que l'oxhydrile est en situation ortho ou méta par rapport au groupe CO. Toutes deux sont connues ; elles sont désignées : l'une, sous le nom d'oxyanthraquinone, l'autre sous celui d'érythroxyanthraquinone.

L'*oxyanthraquinone* prend naissance dans la fusion avec la potasse de l'anthraquinone monobromée ou monosulfonée à une température aussi basse que possible.



$$\underset{\text{Anthraquinone bromée.}}{C^{14}H^7BrO} + KOH = KBr + \underset{\text{Oxyanthraquinone.}}{C^{14}H^8O^3}$$

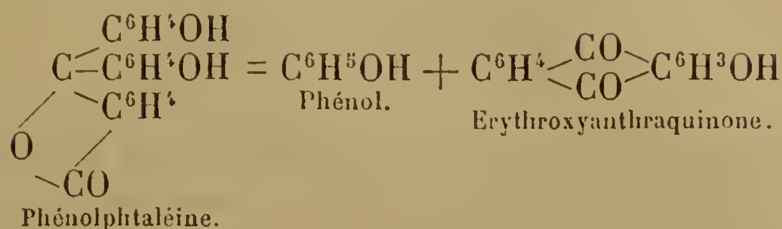
Aussi existe-t-elle dans l'alizarine artificielle dont on peut la retirer de la façon suivante : on la dissout dans une quantité de potasse calculée pour obtenir l'alizarate neutre, on évapore à sec, et on épuise le résidu avec l'alcool jusqu'à ce que celui-ci, d'abord coloré en rouge sang, devienne violet brun. On distille l'alcool, on redissout le résidu dans l'eau, on le précipite par un acide, et on fait cristalliser le précipité dans l'acide acétique. (Wilgerordt.)

L'oxyanthraquinone se sublime en lamelles jaunes fusibles à 323°, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther. Comme toutes les oxyanthraquinones, elle est douée de propriétés acides, l'oxhydrile phénolique acquérant cette propriété au voisinage des groupes CO ; aussi décompose-t-elle les carbonates. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau ; la solution est jaune rouge, mais ne teint pas le coton mordancé. Le *sel de baryum* $(C^{14}H^6O^3)^2Ba,H^2O$ forme des aiguilles jaunes, peu solubles dans un excès d'eau de baryte, insolubles dans l'alcool.

L'anhydride acétique la convertit en un dérivé acétylé $C^{14}H^7O^2,C^2H^3O^2$ cristallisée en aiguilles incolores fusibles à 158°.

Son isomère, l'*érythroxyanthraquinone*, se forme quand on chauffe de l'anhydride phtalique, du phénol et de l'acide sulfurique.

La phénolphtaléine qui prend d'abord naissance est décomposée d'après l'équation (Baeyer et Caro) :



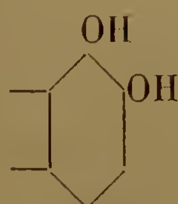
Le produit de la réaction est épuisé par l'ammoniaque étendue, puis on dissout le résidu dans l'alcool chaud et on l'additionne d'eau de baryte. Le précipité rouge foncé ainsi obtenu est lavé, décomposé par l'acide chlorhydrique, puis on purifie le précipité par cristallisations dans l'alcool.

L'érythroxyanthraquinone cristallise en aiguilles d'un jaune rouge, fusibles à 173°, se sublimant dès 150°. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'oxyanthraquinone. Elle est soluble dans les alcalis, mais ne décompose plus les carbonates alcalino-terreux. Elle ne teint pas le coton mordancé.

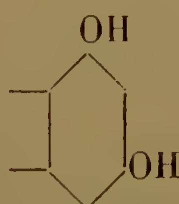
DIOXYANTHRAQUINONES.

1157. — Les dioxyanthraquinones $C^{14}H^{8}O^{4}$ théoriquement possibles sont au nombre de 10 ; en réalité on a signalé 11 composés ayant cette formule brute, qui sont : l'alizarine, l'isoalizarine, la quinizarine, la xanthopurpurine, l'anthraflavone, l'acide anthraflavique, l'acide isanthraflavique, l'anthrarufine, la m. benzodioxyanthraquinone, l'acide frangulique et la chrysazine, mais un certain nombre de ces corps ne paraissent pas devoir être maintenus comme des espèces chimiques ; ainsi nous ne conserverons ni l'isoalizarine ni la m. benzodioxyanthraquinone.

Ces composés peuvent se diviser en deux grandes classes, suivant que les deux oxhydriles sont dans le même groupe $C^{6}H^{4}$ ou dans chacun des groupes. La première présente quatre isomères possibles dont trois sont connus avec certitude ; ce sont :



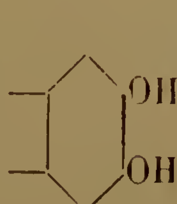
Alizarine.



Purpuroxanthine.



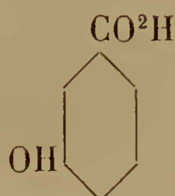
Quinizarine.



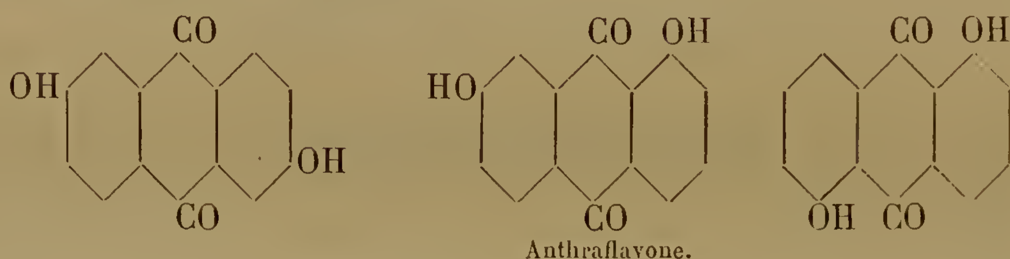
La deuxième classe renferme les dioxyanthraquinones répondant à la formule générale :



La constitution d'aucun de ces composés n'est exactement connue; toutefois trois d'entre eux se produisent par polymérisation de l'acide métoxybenzoïque :

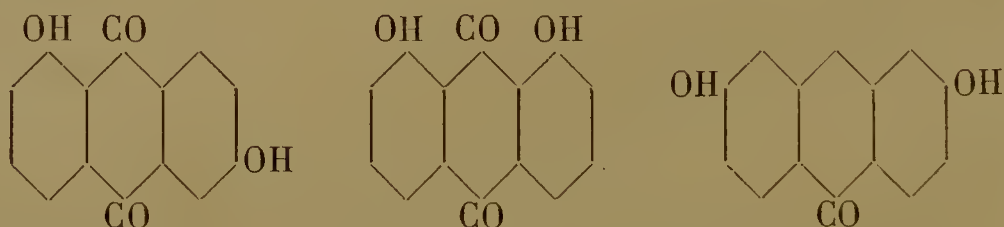


Ils doivent donc présenter chacun de leurs oxhydriles en situation méta par rapport à un groupe CO. La théorie prévoit trois formules possibles, à savoir :



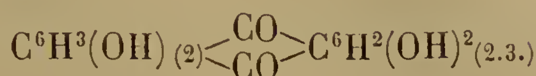
Anthraflavone.

Les composés de ce groupe sont : l'anthraflavone, l'anthrarufine et l'acide anthraflavique. Enfin les trois derniers composés correspondent aux formules suivantes :



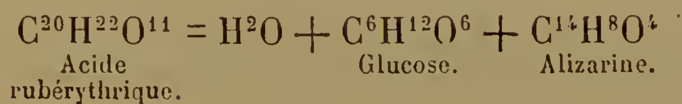
Les composés répondant à cette formule (ou à la formule contenant les deux oxhydriles en situation méta dans le même groupe C^6H^4), sont l'acide isanthraflavique, l'acide frangulique et la chrysazine, sans qu'il soit possible de décider actuellement laquelle de ces formules convient à chacun de ces composés; toutefois il est probable que l'acide isanthraflavique correspond à la dernière de ces formules; en effet par oxydation il donne l'isopurpurine.

La formule de l'anthraflavone est connue, car elle donne par oxydation l'isopurpurine :



ALIZARINE.

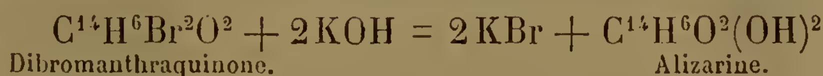
1158. — L'alizarine est la matière colorante de la garance. Elle y a été découverte en 1826 par Robiquet et Colin, et peut en être retirée de la façon suivante : la racine de garance fraîche renferme un glucoside, l'acide rubérythrique, qui se dédouble en glucose et alizarine :



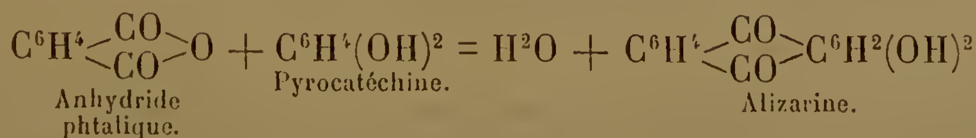
Ce dédoublement s'exécute déjà dans la racine de garance exposée à l'air. Il s'effectue en totalité quand on la chauffe avec un acide.

La garance est pulvérisée, puis épuisée par l'eau chargée d'acide sulfureux; la solution est additionnée d'acide chlorhydrique, puis portée à l'ébullition. Il se dépose d'abord de la purpurine, puis de l'alizarine impure. On la sèche et on l'épuise par le pétrole, puis on agite celui-ci avec de la soude caustique qui lui enlève l'alizarine qu'il avait dissoute; enfin on la reprécipite par addition d'un acide, et on la purifie par sublimation.

La synthèse de l'alizarine a pu être réalisée de bien des façons différentes : par oxydation de l'anthraquinone en passant soit par les dérivés bromés, soit par les dérivés sulfonés :

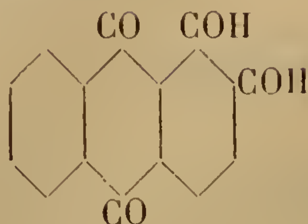


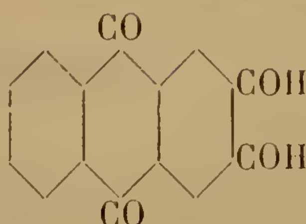
par l'action de l'anhydride phtalique sur la pyrocatéchine (Baeyer et Caro) en présence d'acide sulfurique :



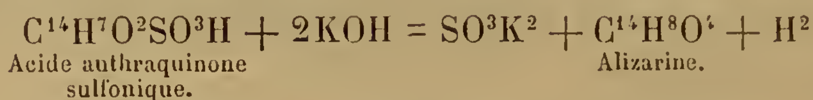
Cette synthèse est importante; elle nous montre que dans l'alizarine les deux oxhydriles sont placés dans un même groupe C^6H^4 et

en situation ortho; on doit donc attribuer à l'alizarine l'une des deux formules :





La fabrication industrielle de l'alizarine repose tout entière sur la transformation de l'acide anthraquinone sulfonique par la potasse à température élevée.



$$\underset{\text{Acide anthraquinone sulfonique.}}{C^{14}H^7O^2SO^3H} + 2KOH = SO^3K^2 + \underset{\text{Alizarine.}}{C^{14}H^8O^4} + H^2$$

L'hydrogène qui se dégage réduirait une partie de l'alizarine à l'état d'anthraquinone, ce qui amènerait des pertes; pour l'éviter,

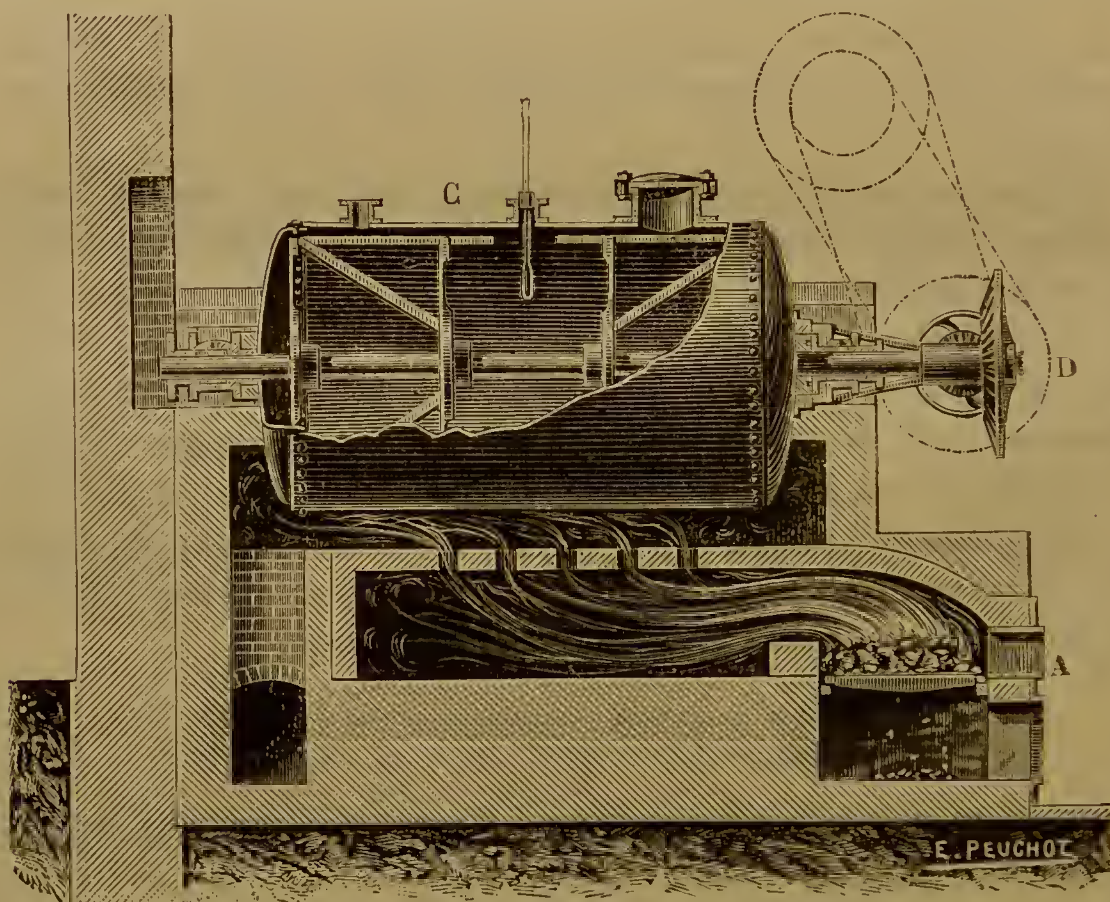


Fig 90.

on ajoute un oxydant, qui est généralement le chlorate de sodium. L'opération s'exécute dans des chaudières en fonte C, munies d'un agitateur mécanique D et chauffées directement dans un foyer A. On y introduit 100 parties d'anthraquinone sulfonate de sodium,

300 parties de soude caustique, 14 parties de chlorate de sodium, puis assez d'eau pour former une pâte liquide, on ferme la chaudière et on chauffe 48 heures à 165°. On fait alors couler le contenu de la chaudière dans de l'eau chaude, de façon que la solution marque 10°B., puis on précipite l'alizarine au moyen de l'acide sulfurique et on passe au filtre-presse. Le précipité est alors broyé avec l'eau et livré au commerce sous forme d'une pâte épaisse.

Pour obtenir l'alizarine pure, on dissout cette pâte dans la soude caustique, on filtre la solution et on la précipite par l'acide carbonique. On lave le précipité à grande eau, puis on le décompose par l'acide chlorhydrique dilué qui régénère l'alizarine; on répète plusieurs fois ce traitement et finalement on fait bouillir l'alizarine avec un grand excès d'eau de baryte, puis on la sublime.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 289°, se sublimant dès la température de 100°. Elle est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'éther, la benzine et l'acide acétique cristallisable. Elle s'unit avec les alcalis en formant les *alizarates*, solubles dans l'eau avec une belle couleur bleue; avec les oxydes terreux et métalliques, on obtient des laques insolubles et colorées.

On peut obtenir l'*alizarate de sodium* cristallisé $C^{14}H^6O^4Na^2$ en dissolvant l'alizarine dans l'alcool, ajoutant la quantité voulue de soude alcoolique, puis un excès d'éther. Il se sépare des aiguilles bleu foncé, dont la solution précipite en rouge par l'alumine, en violet noir par le perchlorure de fer. Lorsque l'on chauffe en tubes scellés une dissolution alcoolique d'alizarate de potassium avec l'iodure de méthyle, on obtient l'*alizarate de méthyle* $C^{14}H^7O^4(CH^3)$ qui cristallise en aiguilles jaunes ressemblant à l'alizarine. Ce composé contient encore un oxhydrile phénolique et peut par conséquent se dissoudre dans les alcalis. Cette dissolution ne teint pas les étoffes mordancées.

L'anhydride acétique réagit sur l'alizarine en donnant la *diacétylalizarine* $C^{14}H^6O^2(C^2H^3O^2)^2$ en aiguilles aplaties jaune pâle, fusibles vers 160°.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ALIZARINE.

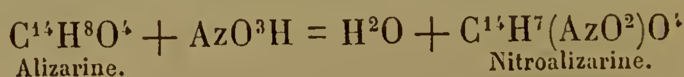
1159. — Le chlore et le brome réagissent à froid sur l'alizarine en donnant des produits de substitution. A froid, le chlore

donne uniquement l'*alizarine monochlorée* $C^{14}H^7ClO^4$, cristallisée en belles aiguilles rouges fusibles à 244°, sublimables avec décomposition partielle. Ce composé est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et l'alcool. L'eau de baryte et l'eau de chaux y produisent un précipité violet; l'acétate de plomb, un précipité rouge.

La *dichloralizarine* $C^{14}H^6Cl^2O^4$ s'obtient en traitant l'alizarine par le perchlorure d'antimoine; elle forme des lamelles orangées fusibles à 208°, sublimables, très solubles dans l'eau, l'alcool et la benzine. La solution alcaline est rouge violacée; la chaux et la baryte y produisent des précipités violets. Lorsque l'on prolonge l'action du perchlorure d'antimoine sur l'alizarine à la température de 100°, il se produit de la *tétrachloralizarine* $C^{14}H^4Cl^4O^4$, poudre cristalline fusible à 260°, insoluble dans l'eau, très soluble dans la plupart des autres dissolvants.

Les composés bromés se forment de même et ont des propriétés analogues. La *monobromalizarine* $C^{14}H^7BrO^4$ forme de petites aiguilles fusibles à 280°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. La *dibromalizarine* $C^{14}H^6Br^2O^4$ cristallise en aiguilles rouges fusibles à 168°, peu solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. La *tétrabromalizarine* $C^{14}H^4Br^4O^4$ forme des cristaux insolubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans l'acide acétique.

L'acide azotique et les vapeurs nitreuses réagissent sur l'alizarine en donnant une belle matière colorante qui est la *nitroalizarine*.



$$\underset{\text{Alizarine.}}{C^{14}H^8O^4} + AzO^3H = H^2O + \underset{\text{Nitroalizarine.}}{C^{14}H^7(AzO^2)O^4}$$

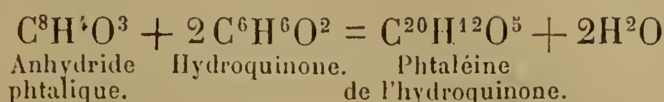
On peut la préparer en dissolvant 2 parties d'alizarine dans 20 parties d'acide acétique cristallisable et ajoutant peu à peu 1 partie 1/2 d'acide azotique, puis chauffant à 40-50°. Au bout d'une demi-heure, on précipite par l'eau, on lave et on sèche le précipité, puis on le fait recristalliser dans le chloroforme.

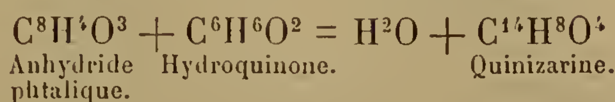
La nitroalizarine forme des paillettes orangées fusibles à 320°, peu solubles dans l'eau, solubles en rouge violacé dans les alcalis. La solution sodique est précipitée par un excès de soude et par l'eau de chaux.

QUINIZARINE.

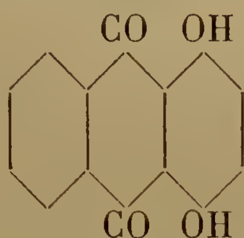
1160. — Lorsque l'on chauffe avec l'acide sulfurique un mélange d'anhydride phtalique et d'hydroquinone, il se produit,

outre la phtaléine de l'hydroquinone, un isomère de l'alizarine, la *quinizarine* (Grimm).





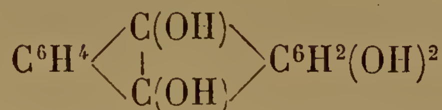
Cette synthèse, qui nous montre que les deux oxhydriles sont dans le même noyau et en situation para, nous conduit à attribuer à ce composé la constitution :



Ce même corps prend naissance dans la réduction de la purpurine au moyen de l'acide iodhydrique (Schunk et Rœmer).

La quinizarine cristallise en aiguilles ou en lamelles d'un jaune rouge, fusibles à 193°, sublimables; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et les liqueurs alcalines. Elle teint le coton mordancé, mais donne une coloration beaucoup plus faible que l'alizarine.

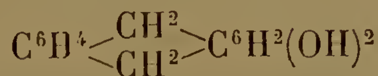
Lorsque l'on réduit la quinizarine au moyen de l'acide iodhydrique étendu, il se produit d'abord l'*hydroquinizarine* :



qui forme des aiguilles jaunes, solubles dans la potasse, régénérant la quinizarine au contact de l'air. Si l'on pousse plus loin l'action de l'acide iodhydrique, on obtient d'abord le *quinizarol* :



puis un hydrure de dioxyanthracène :

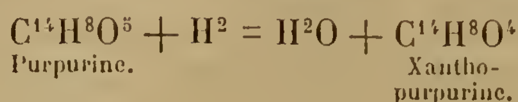


cristallisé en lamelles jaunes fusibles à 99°.

XANTHOPURPURINE.

1161. — La xanthopurpurine est une matière colorante jaune

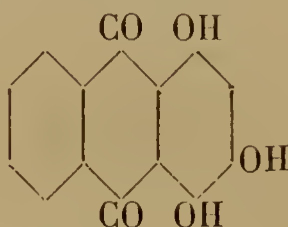
orangée qui existe dans la garance où elle provient sans doute de la réduction de la purpurine ; on peut en effet l'obtenir en faisant bouillir avec du phosphore une solution alcaline de purpurine :



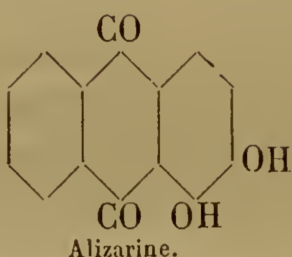
$$C^{14}H^8O^5 + H^2 = H^2O + C^{14}H^8O^4$$

Purpurine. Xantho-purpurine.

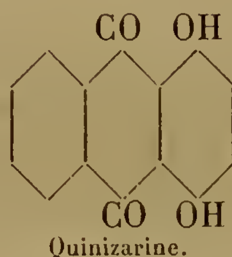
Cette réaction fixe la constitution de la xanthopurpurine ; on ne peut en effet dériver de la purpurine



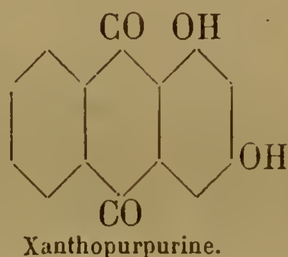
que trois dioxyanthraquinones ; les deux premières sont l'alizarine et la quinizarine ; la xanthopurpurine doit donc être la troisième.



Alizarine.



Quinizarine.



Xanthopurpurine.

On obtient le plus aisément la xanthopurpurine en chauffant avec du phosphore une solution alcaline de purpurine : le phosphore se dissout sans dégagement gazeux ; quand la liqueur est devenue jaune, on l'étend d'eau, on la laisse exposée quelque temps à l'air jusqu'à ce qu'elle soit devenue orangée, puis on la précipite par un acide, et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool (Rosenstiehl).

Elle cristallise en aiguilles orangées ressemblant à l'alizarine, fusibles à 263°, sublimables. L'anhydride acétique la convertit en un dérivé diacétylé $C^{14}H^6O^2(C^2H^3O^2)^2$ fusible à 184°. De même quand on fait réagir les iodures alcooliques sur sa solution potassique, on obtient un dérivé dialcoylé. La *diméthylpurpuroxanthine* $C^{14}H^6O^2(OCH^3)^2$ cristallise en lamelles fusibles à 180°. Le dérivé diéthylique fond à 170°.

ACIDE ANTHRAFLAVIQUE.

1162. — L'acide anthraflavique a été découvert par Schunk

dans les produits accessoires de l'alizarine artificielle. On la fait bouillir avec l'eau de baryte, on filtre la solution orangée et on précipite par l'acide chlorhydrique; on lave et on sèche le précipité, on l'épuise par l'alcool bouillant et on dissout le résidu dans une solution étendue de soude ; on filtre et on ajoute un excès de chlorure de baryum; il se dépose de belles aiguilles rouges d'anthraflavate de baryum, que l'on purifie par cristallisations dans l'eau, puis que l'on décompose par l'acide chlorhydrique.

Ce même composé se forme en même temps que l'anthraflavone et l'anthrarufine dans la condensation de l'acide m. oxybenzoïque.

L'acide anthraflavique forme de petites aiguilles jaunes insolubles dans l'eau, la benzine et l'éther, assez solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Il fond vers 330°, et se sublime partiellement à température élevée, en même temps qu'une partie est décomposée.

Il joue le rôle d'un acide dibasique; son sel de sodium $C^{14}H^6Na^2O^4,5H^2O$ cristallise très facilement, ce qui le distingue de l'acide isanthraflavique et de la benzodioxyanthraquinone. Son sel de baryum $2C^{14}H^6BaO^4, 3H^2O$ forme de petits cristaux rouges, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante. L'*anthraflavate d'éthyle* $C^{14}H^6(C^2H^5)^2O^4$ forme des aiguilles jaune clair fusibles à 232°.

Lorsque l'on traite l'acide anthraflavique par l'anhydride acétique à 160°, il se produit un dérivé diacétylé $C^{14}H^6(C^2H^3O^2)^2O^2$ fusible à 228°; le dérivé dibenzoylé $C^{14}H^6(C^7H^5O^2)^2O^2$ fond à 275°.

ACIDE ISANTHRAFLAVIQUE.

1163. — L'acide isanthraflavique a été retiré de l'alizarine artificielle par Schunk et Rœmer qui l'obtenaient en la traitant par l'eau de chaux, précipitant la solution par l'acide chlorhydrique, et épuisant le précipité par l'eau de baryte froide qui ne dissout pas l'acide anthraflavique.

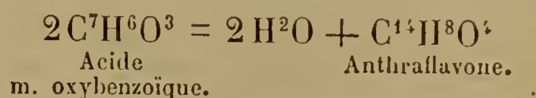
La solution, colorée en rouge, est additionnée d'acide chlorhydrique, puis on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Il se dépose en longues aiguilles d'un jaune d'or, renfermant une molécule d'eau de cristallisation qu'elles perdent à 150°. Son sel de baryum $C^{14}H^6BaO^4$ cristallise en belles aiguilles rouges très solubles même dans l'eau froide, s'altérant à l'air. L'*éther éthylique* $C^{14}H^6(OC^2H^5)^2O^2$ forme des aiguilles d'un jaune clair fusibles

à 193°; l'acide diacétylisanthraflavique $C^{14}H^6(C^2H^3O^2)^2O^2$ forme de petits cristaux peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide acétique, fusibles à 195°. Comme l'acide anthraflavique, l'acide isanthraflavique ne teint pas les tissus mordancés.

ANTHRAFLAVONE.

1164. — L'anthraflavone est le produit de condensation de l'acide m. oxybenzoïque en présence d'acide sulfurique à la température de 200°.



$$2C^7H^6O^3 = 2H^2O + C^{14}H^8O^4$$

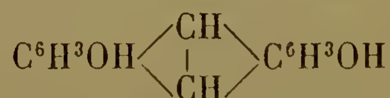
Acide m. oxybenzoïque. — Anthraflavone.

Le produit de la réaction renferme trois substances différentes : l'acide anthraflavique, qui en est le produit principal, l'anthraflavone ou m. benzodioxyanthraquinone, et l'anthrarufine. On les isole en épuisant le produit brut de la réaction par l'eau chaude, puis par l'eau de baryte. L'anthrarufine reste insoluble, tandis que l'anthraflavone et l'acide anthraflavique se dissolvent; on précipite leur solution par l'acide chlorhydrique, et on épuise à plusieurs reprises le précipité par la benzine bouillante; l'anthraflavone se dissout et cristallise par refroidissement.

Elle forme des aiguilles jaunes fusibles à 291°, sublimables sans décomposition; elle est insoluble dans l'eau et le sulfure de carbone, soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Son sel de baryum est assez soluble dans l'eau; son sel de calcium y est à peu près insoluble. L'anhydride acétique la convertit en un dérivé diacétylé $C^{14}H^6O^2(C^2H^3O^2)^2$ qui cristallise en prismes orthorhombiques volumineux, fusibles à 199°.

ANTHRARUFINE.

1165. — L'anthrarufine constitue, ainsi que nous l'avons vu, la partie de l'anthraflavone brute insoluble dans l'eau de baryte. On peut aussi la préparer en partant de l'anthracène. Celui-ci est converti en acide anthracène disulfonique, par l'action à 100° de l'acide sulfurique concentré. Cet acide, purifié par cristallisations de son sel de plomb, est converti en dioxyanthracène :



$$C^6H^3OH\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^3OH$$

puis en diacétyldioxyanthracène par l'action de l'anhydride acé-

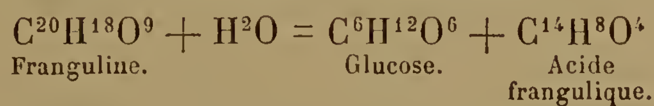
tique. L'oxydation de ce dérivé diacétylé au moyen de l'acide chromique le convertit en anthrarufine (Liebermann et Boek).

Elle cristallise en tables quadratiques jaunes, fusibles à 280°, presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, facilement solubles dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Elle se dissout facilement dans la potasse, mais non dans l'ammoniaque et le carbonate de sodium.

La *diacétylanthrarufine* $C^{14}H^6O^2(C^2H^3O^2)^2$ obtenue par oxydation au moyen de l'acide chromique du diacétoxyanthracène, fond à 244°; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration cramoisie caractéristique.

ACIDE FRANGULIQUE.

1166. — On rencontre dans l'écorce de bourdaine (*Rhamnus frangula*) un glucoside désigné sous le nom de *franguline* $C^{20}H^{18}O^9,H^2O$, fusible à 326°, se dédoublant par l'action des agents d'hydratation en glucose et acide frangulique (Faust).



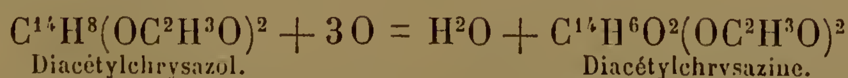
$$\underset{\text{Franguline.}}{C^{20}H^{18}O^9} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Acide frangulique.}}{C^{14}H^8O^4}$$

Cet acide cristallise en petits prismes orangés fusibles à 252°; quand il est récemment cristallisé, il renferme une molécule et demie d'eau de cristallisation, il est peu soluble dans l'eau, le chloroforme et la benzine, assez soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis.

Lorsqu'on le chauffe avec la poudre de zinc, il se convertit en anthracène. Le chlorure d'acétyle le transforme en acide diacétylfrangulique, presque insoluble dans l'alcool bouillant et cristallisant en tables clinorhombiques fusibles à 180°. L'insolubilité presque complète de ce dérivé acétylé dans l'alcool fournit un excellent moyen de purifier l'acide frangulique; on le transforme en dérivé acétylé, on le purifie en l'épuisant par l'alcool bouillant et on le saponifie par la potasse.

CHRYSAZINE.

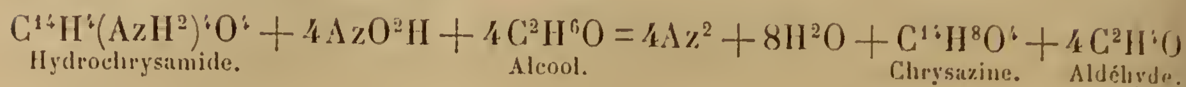
1167. — La chrysazine est une dioxyanthraquinone que l'on peut obtenir en oxydant au moyen de l'acide chromique le diacétylchrysazol (**1150**) :



$$\underset{\text{Diacétylchrysazol.}}{C^{14}H^8(OC^2H^3O)^2} + 3O = H^2O + \underset{\text{Diacétylchrysazine.}}{C^{14}H^6O^2(OC^2H^3O)^2}$$

puis saponifiant par la potasse la diacétylchrysazine formée. On

peut aussi la préparer en traitant l'hydrochrysamide par l'acide azoteux et l'alcool (Liebermann).



$$C^{14}H^4(AzH^2)^4O^4 + 4AzO^2H + 4C^2H^6O = 4Az^2 + 8H^2O + C^{14}H^8O^4 + 4C^2H^4O$$

Hydrochrysamide. Alcool. Chrysazine. Aldéhyde.

Elle forme des lamelles jaunes fusibles à 191°, sublimables; elle se dissout à froid dans les alcalis et à chaud dans les carbonates alcalins. Ces solutions sont précipitées par les sels de calcium, de baryum et de plomb. L'acide azotique la transforme en acide chrysamique; la poudre de zinc en anthracène.

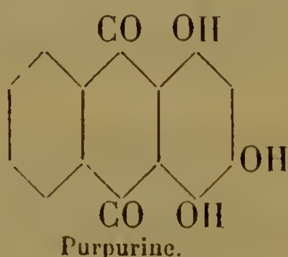
Lorsque l'on traite la chrysazine par l'anhydride acétique, il se forme la *diacétylchrysazine* $C^{14}H^6O^2(C^2H^3O^2)^2$ qui cristallise en lamelles jaunes fusibles à 237°.

L'*acide chrysamique* ou tétranitrochrysazine se produit quand on dissout la chrysazine dans l'acide azotique fumant; mais on le prépare plus aisément au moyen de l'aloès des Barbades. On l'agite avec l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, et la solution laisse reposer au bout de quelques jours des cristaux que l'on dissout dans l'acide azotique concentré; la solution, étendue d'eau, précipite l'acide chrysamique brut que l'on purifie par dissolution dans la potasse et cristallisation du sel de potassium.

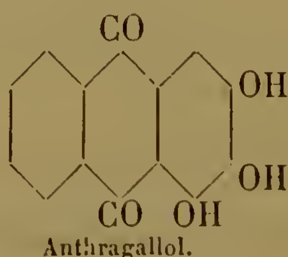
L'acide chrysamique cristallise en prismes clinorhombiques, détonant lorsqu'on les chauffe, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. La réduction de cet acide par les sulfures alcalins fournit l'*hydrochrysamide* ou *tétramidochrysazine*, qui cristallise en belles aiguilles rouges par réflexion, bleues par transmission. Elle s'unit avec les acides dilués en donnant des sels peu stables. Son sulfate cristallise en aiguilles jaunes.

TRIOXYANTHRAQUINONES.

La théorie prévoit l'existence de quatorze trioxyanthraquinones, savoir : deux ayant les trois oxhydriles dans le même noyau; ce sont la purpurine et l'anthragallol.

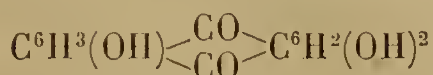


Purpurine.



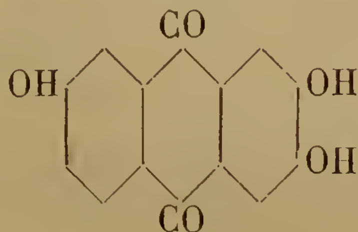
Anthragallol.

Les autres répondent à la formule générale :



$$C^6H^3(OH)\lessgtr^{CO}_{CO}\gtrless C^6H^2(OH)^2$$

Six ont l'oxhydrile unique en situation ortho et six en situation méta. Les composés connus répondant à cette formule sont l'isopurpurine, la flavopurpurine, l'oxyanthrarufine et l'oxychrysazine. Seule la constitution de l'isopurpurine est exactement déterminée ; elle est représentée par le schéma :



Ces trioxyanthraquinones ont toutes la propriété de se fixer sur les tissus mordancés. Le seul de ces composés qui ait quelque importance est la purpurine.

PURPURINE.

1168. — La purpurine peut être obtenue par oxydation de l'alizarine, de la quinizarine ou de la xanthopurpurine. Le meilleur mode opératoire consiste à dissoudre une partie d'alizarine desséchée dans l'acide sulfurique concentré, puis à ajouter une partie d'acide arsénique, et de chauffer à 130-160° jusqu'à ce qu'une parcelle de la masse, dissoute dans les alcalis, donne une coloration rouge franc. On précipite alors par l'eau, on lave, et on redissout la matière colorante dans une solution concentrée d'alun ; on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique.

La purpurine peut être extraite de la garance de la façon suivante :

La garance pulvérisée est traitée à froid par une solution d'acide sulfureux ; le liquide filtré, fortement coloré en jaune, est additionné de 2 à 3 p. 100 d'acide chlorhydrique, puis chauffé à 60°. Il se produit un beau précipité rouge qui est recueilli et livré au commerce sous le nom de purpurine (E. Kopp).

Cette purpurine est encore un mélange ; on l'épuise par l'alcool à 85 °/₀ chauffé à 50°, qui dissout la xanthopurpurine qui s'y trouvait mélangée ; on l'épuise alors par l'alcool absolu bouillant qui dissout la purpurine et l'abandonne cristallisée par refroidisse-

ment ; enfin la partie insoluble, épuisée par la benzine, lui cède la pseudopurpurine (Schutzenberger et Schiffert).

On obtient plus aisément la purpurine pure en sublimant le produit commercial; la pseudopurpurine et la xanthopurpurine étant détruites par la chaleur.

La purpurine forme des prismes d'un jaune rougeâtre, se déposant de ses solutions avec une molécule d'eau qu'elle perd à 100°. Elle fond à 253°, et commence à se sublimer dès 150°. A 300°, elle se convertit en quinizarine. Elle est un peu soluble dans l'eau et l'alcool bouillants, soluble dans l'éther, la benzine et l'acide acétique. Les alcalis, les carbonates alcalins et l'alun dissolvent la purpurine; la solution est rouge franc, ce qui la distingue de l'alizarine qui donne des solutions bleues dans les mêmes conditions.

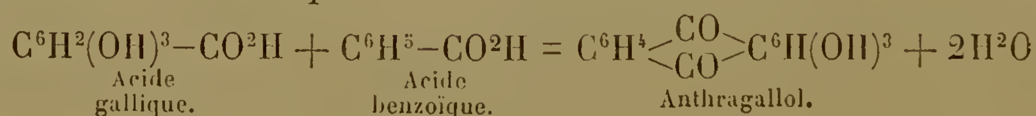
La réduction de la purpurine au moyen de l'iode et du phosphore rouge fournit la purpuroxanthine.

L'*éther triéthylique* $C^{14}H^5O^2(C^2H^5O)^3$ obtenu en chauffant une solution sodique de purpurine avec l'iodure d'éthyle, cristallise en prismes moins solubles dans l'alcool que la purpurine; la *triacétylpurpurine* $C^{14}H^5O^2(C^2H^3O^2)^3$ fond à 198°.

Lorsque l'on chauffe la purpurine avec un excès d'ammoniaque aqueuse, elle se dissout, et l'addition d'un acide y précipite des flocons violets de *purpuramide*, qui se déposent de leur solution alcoolique en cristaux à reflets verts, ayant pour formule $C^{14}H^5(AzH^2)(OH)^2O^2$. L'azotite d'éthyle le convertit en purpuroxanthine.

ANTHRAGALLOL.

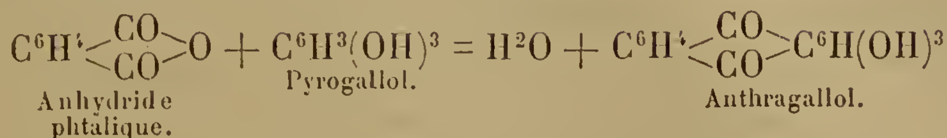
1169. — L'*anthragallol* prend naissance quand on chauffe un mélange d'acide gallique et d'acide benzoïque avec 20 fois son poids d'acide sulfurique :



$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2(OH)^3{-}CO^2H} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5{-}CO^2H} = \underset{\text{Anthragallol.}}{C^6H^4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C^6H(OH)^3} + 2H^2O$$

On chauffe pendant huit heures en élevant peu à peu la température depuis 70° jusqu'à 125°. On laisse refroidir et on verse le produit de la réaction dans une grande quantité d'eau froide et on fait cristalliser le précipité qui se forme dans l'alcool bouillant additionné d'acide acétique (Seuberlich).

L'anthragallol se forme également lorsque l'on fait réagir l'anhydride phtalique sur le pyrogallol :



$$C^6H^4<^{CO}_{CO}>O + C^6H^3(OH)^3 = H^2O + C^6H^4<^{CO}_{CO}>C^6H(OH)^3$$

Anhydride phtalique. Pyrogallol. Anthragallol.

Ces deux synthèses sembleraient conduire à la formule adoptée pour la purpurine ; mais la formule de ce dernier composé paraît bien établie par sa facile transformation en quinizarine ; il faut donc admettre qu'il y a une transposition moléculaire dans la formation de l'anthragallol.

L'anthragallol cristallise en aiguilles presque noires, peu solubles dans l'eau et le chloroforme, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Il se sublime sans fondre à 290° et se décompose à une température plus élevée. *Son dérivé triacétylé* $C^{14}H^5O^2(C^2H^3O^2)^3$ fond à 171°.

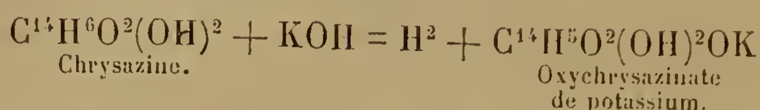
L'*isopurpurine* n'est pas contenue dans la garance, mais se rencontre dans l'alizarine artificielle, surtout dans celle préparée avec le dérivé disulfoné. Certaines alizarines dites *pour rouge* en renferment 90 p. 100. On l'obtient à l'état de pureté en fondant avec la soude et un peu de chlorate de sodium l'acide β anthraquinone disulfonique. Elle cristallise en longues aiguilles orangées, fusibles à 330°, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans une solution d'alun. Fondue avec la potasse, elle est dédoublée et donne l'acide protocatéchique.

L'isopurpurine est employée en teinture comme la purpurine elle-même ; toutefois elle ne donne pas les teintes rouges sur les étoffes mordancées à l'alumine. Les étoffes mordancées au fer prennent une teinte violet sale ; aussi évite-t-on sa présence dans les alizarines pour violet.

Les alizarines pour rouge renferment encore la *flavopurpurine*, que l'on prépare à l'état de pureté en fondant à température élevée l'acide α anthraquinone disulfonique avec la soude et le chlorate de soude. Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à température élevée, sublimables ; elle est soluble dans l'alcool et l'acide l'acétique. L'anhydride acétique la convertit en un mélange de diacétyl et de triacétylflavopurpurines que l'on sépare en les faisant cristalliser dans l'acide acétique bouillant. La *diacétylflavopurpurine* $C^{14}H^5O^2(OH)(C^2H^3O^2)^2$, se dépose de sa solution en

lamelles jaunes, peu solubles dans l'alcool, fondant à 238°, se sublimant dès 125°. La *triacétylflavopurpurine* $C^{14}H^5(C^2H^3O^2)^3O^2$ est plus soluble que la précédente, elle fond à 195° et commence à se sublimer à 150°; elle est insoluble dans la potasse.

Lorsque l'on chauffe la chrysazine avec la potasse caustique, elle se convertit en *oxychrysazine* :



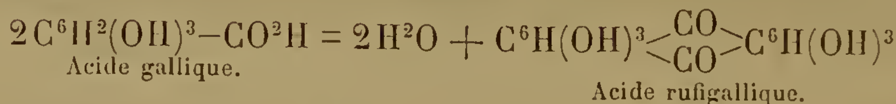
$$\underset{\text{Chrysazine.}}{C^{14}H^6O^2(OH)^2} + KOH = H^2 + \underset{\text{Oxychrysazinate de potassium.}}{C^{14}H^5O^2(OH)^2OK}$$

La solution, précipitée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer l'oxychrysazine, qui purifiée par cristallisation dans l'alcool, forme des prismes bleus. Son dérivé triacétylé forme des aiguilles jaunes fusibles à 192°.

ACIDE RUFIGALLIQUE.

1170. — On connaît trois tétraoxanthraquinones qui sont : l'anthrachrysone, la rufiopine et l'oxypurpurine; aucune n'offre un intérêt suffisant pour nous arrêter; au contraire, l'hexaoxyanthraquinone ou acide rufigallique présente de nombreux dérivés.

L'acide rufigallique se produit par déshydratation de l'acide gallique au moyen de l'acide sulfurique concentré (Robiquet) :



$$\underset{\text{Acide gallique.}}{2C^6H^2(OH)^3{-}CO^2H} = 2H^2O + \underset{\text{Acide rufigallique.}}{C^6H(OH)^3{<}_{CO}^{CO}{>}C^6H(OH)^3}$$

On chauffe au bain-marie un mélange d'acide gallique avec cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue cramoisie; on jette alors la masse dans dix fois son poids d'eau, et on lave le précipité à l'eau, puis à l'alcool.

L'acide rufigallique forme de petits cristaux bruns renfermant deux molécules d'eau de cristallisation. Il se sublime sans fondre à une température élevée. Il est presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré et en est précipité inaltéré par addition d'eau. Avec les alcalis, il devient indigo.

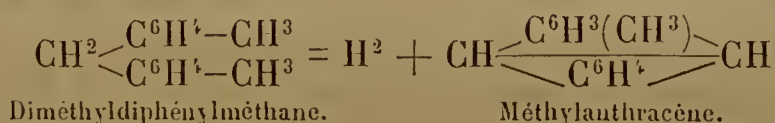
Cet acide donne naissance à des éthers; ceux qui se forment le plus aisément sont les éthers tétracides, toutefois on peut obtenir les composés hexacides. Quand on chauffe à 140° l'iodure d'éthyle avec une solution potassique d'acide rufigallique, il se produit l'*éther tétréthylique* $C^{14}H^4O^8(C^2H^5)^4$ qui forme des aiguilles rouges fusibles à 180°, peu solubles dans l'éther, solubles

dans l'alcool et la benzine. Si l'on emploie un grand excès d'iodure d'éthyle, on obtient l'*éther hexéthylique* $C^{14}H^2O^8(C^2H^5)^6$ qui cristallise en aiguilles orangées assez solubles dans l'éther et fusibles à 140°.

MÉTHYLANTHRACÈNES.

1171. — Trois méthylanthracènes sont théoriquement possibles, suivant que le groupe CH^3 est substitué dans un des noyaux C^6H^4 en situation ortho ou méta, ou bien dans l'un des groupes CH qui servent à les relier. Les deux premiers composés auront une histoire chimique absolument semblable à celle de l'anthracène lui-même; ils pourront en plus fournir par oxydation un alcool, une aldéhyde, un acide. Quant au troisième composé, ses propriétés différeront beaucoup de celles de l'anthracène; il ne pourra en effet pas donner naissance à un composé comparable à l'anthraquinone.

On rencontre dans l'anthracène brut une certaine quantité de méthylanthracène; ce même composé se produit dans de très nombreuses réactions : par décomposition pyrogénée du diméthyldiphénylméthane :



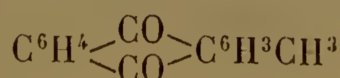
$$CH^2{<}^{C^6H^4-CH^3}_{C^6H^4-CH^3} = H^2 + CH{<}^{C^6H^3(CH^3)}_{C^6H^4}{>}CH$$

Diméthyldiphénylméthane. Méthylanthracène.

ainsi que par l'action de la poudre de zinc sur l'émodine ou l'acide chrysophanique.

Le méthylanthracène cristallise dans l'alcool chaud en minces lamelles très brillantes fusibles à 200°, sublimables. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, très soluble dans la benzine et le chloroforme. Il forme avec l'acide picrique une combinaison cristallisée en aiguilles d'un jaune rouge, qui est décomposée par l'eau et l'alcool. Le brome réagit sur une solution de méthylanthracène dans le sulfure de carbone en donnant le *dibromométhylanthracène* $C^{15}H^{10}Br^2$ qui se dépose de sa solution dans l'acide acétique en aiguilles jaunes fusibles à 158°. Sous l'influence d'un excès de brome, on obtient le tétrabromométhylanthracène $C^{15}H^8Br^4$, cristallisé en aiguilles jaunes.

Lorsque l'on chauffe le méthylanthracène avec de l'acide nitrique, il se produit la *méthylanthraquinone :*



$$C^6H^4{<}^{CO}_{CO}{>}C^6H^3CH^3$$

qui se dépose en lamelles jaunes fusibles à 162°, solubles dans l'éther et l'alcool bouillant, presque insolubles dans la benzine et l'acide acétique.

En traitant à 270° la méthylanthraquinone par cinq à six fois son poids d'acide sulfurique fumant, puis fondant à 200° avec la potasse l'acide sulfoné qui se forme, on obtient la *méthylalizarine*, $C^{14}H^5(CH^3)O^2(OH)^2$. Celle-ci fond à 250° et se sublime au-dessus de 200° en aiguilles rouges groupées en faisceaux ; elle se dissout dans les alcalis avec une couleur bleu violet, et donne avec la chaux et la baryte des précipités bleus. Ses solutions ont sensiblement le même spectre d'absorption que celles d'alizarine et colorent de même les mordants de fer et d'alumine.

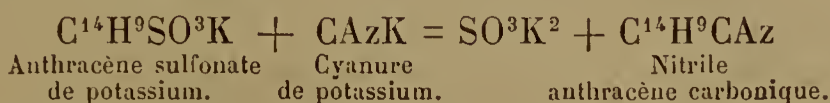
On trouve dans un grand nombre de plantes, notamment dans la racine de rhubarbe, un isomère de la méthylalizarine, qui est désigné sous le nom d'*acide chrysophanique*. On le retire de la racine de rhubarbe déjà épuisée par l'alcool qui a servi à la préparation de la teinture de rhubarbe, en la traitant par la benzine bouillante tant que celle-ci se colore en jaune. On distille la majeure partie de la benzine, et l'acide chrysophanique se dépose par refroidissement ; il contient un peu d'émodine qu'on lui enlève en le faisant bouillir avec du carbonate de sodium, puis le faisant de nouveau cristalliser dans la benzine.

Il forme des tables hexagonales jaunes fusibles à 162° ; il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool ; c'est un acide très faible ; il se dissout dans les alcalis, mais sa solution ammoniacale perd tout son ammoniaque quand on l'expose à l'air ; de même, il ne déplace pas l'acide carbonique des carbonates alcalins. Lorsqu'on le fait bouillir avec l'anhydride acétique, il donne un dérivé diacétylé cristallisé en lamelles jaunes fusibles à 200°, très solubles dans l'acide acétique.

L'*émodine*, qui existe dans l'acide chrysophanique brut et que l'on peut en retirer grâce à sa solubilité dans le carbonate de sodium, est une trioxyméthylanthraquinone $C^{14}H^4(CH^3)O^2(OH)^3$. Elle cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 250°, sublimables ; elle est soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins et donne des composés rouges avec la chaux et la baryte. L'anhydride acétique la convertit, d'abord en *acétylémodine* $C^{15}H^9(C^2H^3O^2)O^4$, fusible à 180°, puis en *triacétylémodine* $C^{15}H^7(C^2H^3O^2)^3O^2$, fusible à 190°.

ACIDE ANTHRACÈNE CARBOXYLIQUE.

1172. — L'oxydation du méthylanthracène ne fournit pas d'acide anthracène carboné, le groupe anthracène étant converti en groupe anthraquinone ; mais on peut obtenir cet acide en partant de l'anthracène. On le dissout dans l'acide sulfurique concentré et on distille avec du cyanure de potassium l'acide anthracène monosulfoné qui se produit :



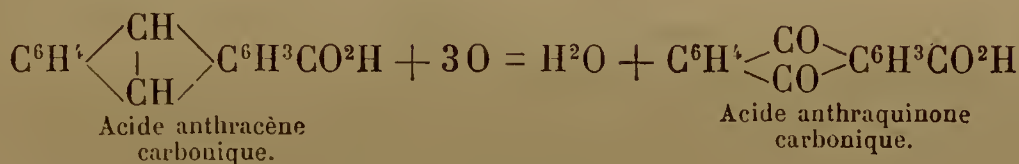
$$C^{14}H^9SO^3K + CAzK = SO^3K^2 + C^{14}H^9CAz$$

Anthracène sulfonate de potassium. — Cyanure de potassium. — Nitrile anthracène carbonique.

puis on saponifie par la potasse le nitrile formé.

L'acide anthracène carboxylique est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine, plus soluble dans l'éther, le chloroforme et l'acide acétique ; il fond entre 220 et 260°, le point de fusion étant peu net.

Ses solutions ainsi que celles de ses sels sont fluorescentes ; le sel de baryum et le sel de calcium sont amorphes. Lorsque l'on oxyde cet acide au moyen de l'acide chromique, il se convertit en *acide anthraquinone carbonique :*



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^3CO^2H + 3O = H^2O + C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C^6H^3CO^2H$$

Acide anthracène carbonique. — Acide anthraquinone carbonique.

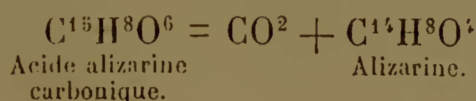
On l'obtient plus aisément en oxydant le méthylanthracène au moyen de l'acide chromique. Il cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 282°, très solubles dans l'acétone, peu solubles dans les autres dissolvants. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et sont précipités par un léger excès d'alcali ; les sels de calcium et de baryum sont assez solubles dans l'eau.

Cet acide peut être converti en un acide dioxhydrilé de la même façon que l'on transforme l'anthraquinone en alizarine. Celui-ci forme de petites aiguilles :



$$C^6H^2(OH)^2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C^6H^3CO^2H$$

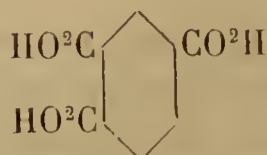
fusibles à 305°. Son sel de baryum renferme $(C^{15}H^6O^6)^2Ba^3$; il donne une laque rouge avec l'alun, et un précipité violet avec l'acétate de plomb. Quand on le chauffe brusquement, il donne de l'alizarine :



$$C^{15}H^8O^6 = CO^2 + C^{14}H^8O^4$$

Acide alizarine carbonique. — Alizarine.

Oxydé par l'acide azotique bouillant, il se convertit en acide trimellique :



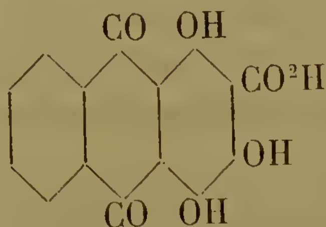
Cette réaction est importante, car elle prouve que le groupe CO^2H est en situation méta par rapport au groupe CO ; elle conduit donc à attribuer au méthylanthracène dont dérivent tous ces corps la formule :



PSEUDOPURPURINE.

1173. — Le composé commercial que l'on désigne sous le nom de laque de garance est surtout formé du dérivé aluminique de l'acide purpurine carbonique ou *pseudopurpurine*. La purpurine de la garance en renferme également de grandes quantités quand elle n'a pas été sublimée ; on peut l'en extraire en l'épuisant par l'alcool tiède, puis dissolvant le résidu dans le carbonate de sodium froid, filtrant et précipitant par l'acide sulfurique étendu. Le précipité contient encore de la purpurine ; on l'épuise à froid par de petites quantités d'alcool, jusqu'à ce que celui-ci ne prenne plus qu'une coloration rose ; on sèche alors le résidu et on le fait cristalliser dans la benzine bouillante.

La pseudopurpurine forme des lamelles roses se décomposant vers 160° en purpurine et acide carbonique ; aussi lui attribue-t-on la formule :

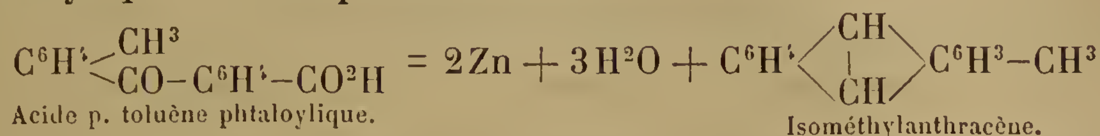


Cette décomposition est plus rapide en présence de l'eau et surtout de l'alcool ; on peut, au contraire, la faire bouillir avec la benzine et le chloroforme sans la décomposer.

La pseudopurpurine est employée en teinture ; elle donne de très beaux roses résistant au soleil ; elle sert également à la préparation d'une laque rose très estimée en peinture.

ISOMÉTHYLANTHRACÈNE.

1174. — Le méthylanthracène, qui renferme le groupe CH^3 en situation ortho, a pu être obtenu en distillant l'acide p. toluène phtaloylique avec la poudre de zinc :



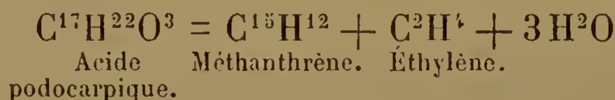
Il cristallise en lames vertes fusibles à 203°, très solubles dans la benzine. L'oxydation au moyen de l'acide chromique le convertit en acide anthraquinone β carboxylique ; le brome le transforme en un dérivé dibromé $C^{15}H^{10}Br^2$, qui cristallise en petites aiguilles jaune d'or, fusibles à 148°.

L'acide anthracène carbonique qui lui correspond, a été préparé au moyen de l'acide anthracène β sulfonique et du cyanure de potassium, puis saponification du nitrile formé.

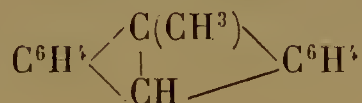
Cet acide cristallise en lamelles jaunes se décomposant sans fondre au-dessus de 280°, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique, presque insolubles dans la benzine. Son sel de baryum est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante.

MÉTHANTHRÈNE.

1175. — On connaît un troisième hydrocarbure isomère du méthylanthracène ; c'est le méthanthrène, que l'on obtient en distillant l'acide podocarpique avec la poudre de zinc :

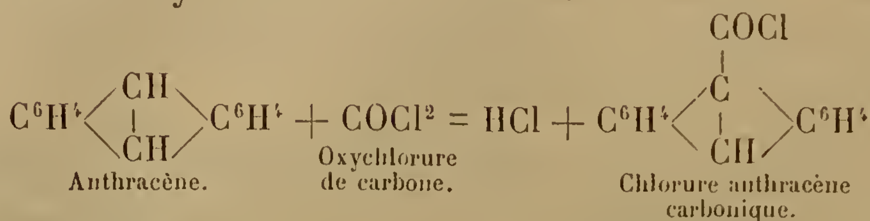


Cet hydrocarbure forme des lamelles incolores, à fluorescence violette, fusibles à 117°, bouillant au-dessus de 360°. Il donne un picrate $C^{15}H^{12},C^6H^3O(AzO^2)^3$, en lames orangés fusibles à 117°. Cet hydrocarbure ne peut avoir pour constitution que :



et dès lors il devrait donner par oxydation l'anthraquinone ordinaire, en même temps qu'il se dégagerait de l'acide carbonique ; toutefois, lorsque l'on le traite par l'acide chromique, il se produit la méthanthrènequinone, différente de l'anthraquinone, ce qui jette quelque doute sur sa constitution.

L'acide carboné qui lui correspond n'a pas été obtenu par son oxydation, mais on le prépare aisément en chauffant à 180° l'anthracène avec l'oxychlorure de carbone :



et décomposant par l'eau le chlorure qui se forme.

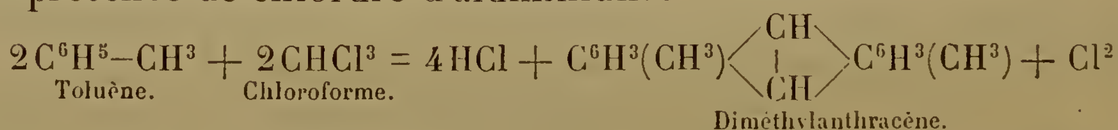
L'acide cristallise en belles aiguilles jaune clair, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, peu solubles dans l'eau; il commence à se décomposer dès 150° en anthracène et acide carbonique. L'acide chromique le convertit en anthraquinone ; en même temps il se dégage de l'acide carbonique.

Le sel d'argent et le sel de baryum sont des poudres jaunes, cristallines, anhydres et peu solubles dans l'eau.

DIMÉTHYLANTHRACÈNES.

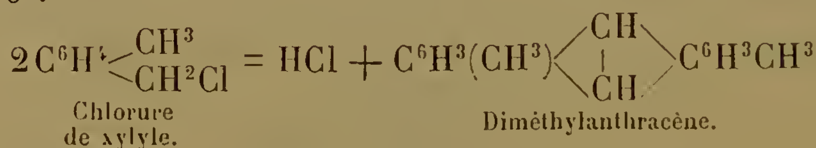
1176. — On connaît un certain nombre de diméthylanthracènes et de composés s'y rattachant; leur constitution n'est pas connue; aussi nous contenterons-nous d'énumérer sommairement les principaux de ces composés.

On en obtient un par l'action du chloroforme sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium :



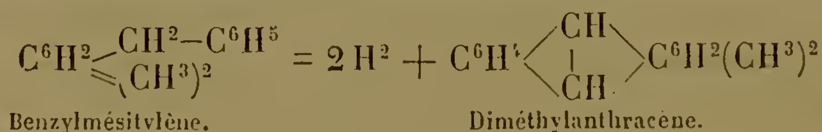
Le chlore qui prend naissance dans cette réaction donne des composés chlorés avec le toluène en excès. Ce composé fond à 215-216°.

Un second se forme en chauffant le chlorure de xylyle avec de l'eau à 210°.



Il fond à 200°.

Un autre prend naissance quand on fait passer le benzylmésitylène dans un tube chauffé au rouge sombre :



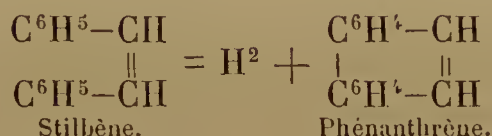
Cette fois les deux groupes méthyle sont fixés dans un même groupe C^6H^4. Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 71°, très solubles dans la benzine, moins solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

Enfin on rencontre dans les dernières portions du goudron de houille un diméthylanthracène, qu'il faut peut-être identifier avec l'un des précédents. Il forme des lamelles jaunâtres, brillantes, fusibles à 224°.

PHÉNANTHRÈNE.

1177. — Le phénanthrène est un hydrocarbure isomérique avec l'anthracène, et qui l'accompagne dans les huiles lourdes de houille. On peut l'en retirer en faisant cristalliser la portion qui passe entre 300 et 400°, l'essorant, puis purifiant la partie solide par cristallisations fractionnées dans l'alcool; l'anthracène, moins soluble, se dépose le premier, tandis que le phénanthrène reste dans les eaux mères (Fittig et Ostermayer).

Græbe en a réalisé la synthèse en faisant passer du stilbène dans un tube chauffé au rouge.



$$\begin{matrix} C^6H^5-CH \\ \| \\ C^6H^5-CH \end{matrix} = H^2 + \begin{matrix} C^6H^4-CH \\ | \quad\quad \| \\ C^6H^4-CH \end{matrix}$$

Stilbène. Phénanthrène.

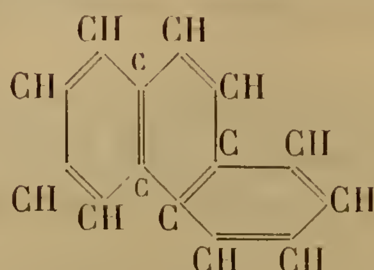
Cette synthèse si simple indique bien la constitution de ce composé.

Il se produit également quand on chauffe au rouge le toluène ou bien un mélange de benzine et d'éthylène.

Il forme des lames incolores fusibles à 96°, bouillant vers 340°. Il est assez soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique; il s'unit avec l'acide picrique en donnant une combinaison $C^{14}H^{10},C^6H^3O(AzO^2)^3$ cristallisée en aiguilles orangées fusibles à 143°, facilement décomposables par l'ammoniaque aqueuse.

Sous l'influence des agents d'oxydation, il fournit d'abord la phénanthrènequinone, puis l'acide diphénique; enfin une oxydation plus complète au moyen du permanganate de potassium le convertit en acide o. phtalique, sans trace d'acides iso ou téréphtaliques. Il faut donc admettre que le groupe C^2H^2 est uni en situa-

tion ortho avec le groupe diphényle, et alors attribuer à ce composé la formule développée :



Lorsque l'on traite le phénanthrène par le chlore, on obtient, suivant la durée de l'opération, différents produits. Le *phénanthrène monochloré* $C^{14}H^{9}Cl$ est huileux, et se prépare en même temps que le dérivé dichloré en dirigeant un courant de chlore dans une solution de phénanthrène dans l'acide acétique cristallisable ; les eaux mères additionnées d'eau laissent déposer des flocons blancs que l'on lave à l'éther qui dissout le dérivé monochloré et laisse le composé dichloré. Il forme des flocons blancs très solubles dans l'alcool et l'acide acétique, se décomposant au dessus de 300°.

Dans cette même réaction, il se produit un *tétrachlorure de phénanthrène dichloré* $C^{14}H^{8}Cl^{2},Cl^{4}$, qui se dépose en cristaux fusibles à 145°, se décomposant à une température plus élevée en acide chlorhydrique et *phénanthrène tétrachloré* $C^{14}C^{6}Cl^{4}$. Ce même composé s'obtient plus aisément, en même temps que les suivants, en chauffant le phénanthrène avec du chlorure d'iode ou du perchlorure d'antimoine. Il forme de petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 171°, sublimables avec décomposition partielle. Le *phénanthrène hexachloré* $C^{14}H^{4}Cl^{6}$ cristallise en grandes aiguilles fusibles à 250°, et le composé octo chloré, qui est le produit le plus substitué que l'on puisse obtenir, fond vers 280°. Si l'on prolonge l'action des chlorurants, la molécule phénanthrénique est détruite et on obtient de la benzine perchlorée.

Le brome fournit une série de composés analogues : le *phénanthrène monobromé* $C^{14}H^{9}Br$ est liquide et bout au delà de 360° ; oxydé par l'acide chromique, il fournit la phénanthrènequinone ; le brome était donc substitué dans l'un des groupes CH du noyau central.

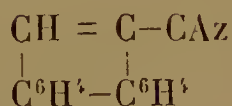
On connaît deux *phénanthrènes dibromés*, $C^{14}H^{8}Br^{2}$, d'aspect bien différent, et qui se produisent tous deux quand on ajoute du brome à froid à une solution éthérée de phénanthrène. Le plus abondant

cristallise en aiguilles fusibles à 146°. Son isomère, plus soluble dans l'alcool, forme des tables fusibles à 158°. Le *phénanthrène tétrabromé* $C^{14}H^6Br^4$ cristallise en aiguilles fusibles à 183°, facilement solubles dans la benzine. Le *phénanthrène hexabromé* $C^{14}H^4Br^6$ fond à 245°, et le *dérivé heptabromé* $C^{14}H^3Br^7$ forme des aiguilles jaunes fusibles au delà de 270°.

Tandis que l'anthracène ne donnait pas naissance à des dérivés nitrés, le phénanthrène se convertit aisément en *nitrophénanthrène* $C^{14}H^9(AzO^2)$ lorsque l'on abandonne pendant quelques jours du phénanthrène avec l'acide azotique. Le produit de la réaction, lavé à l'eau, puis au carbonate de sodium, est un mélange de trois isomères que l'on peut séparer par cristallisations fractionnées dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. L'α nitrophénanthrène forme de petites aiguilles jaunes, fusibles à 73° ; le β nitrophénanthrène ressemble au précédent, mais est moins soluble dans l'éther ; il fond à 126° ; le dérivé γ cristallise en lamelles fusibles à 171°. Il se forme en outre, quand on emploie un excès d'acide azotique, du *dinitrophénanthrène* $C^{14}H^8(AzO^2)^2$, fusible à 150-160°.

L'acide sulfurique concentré dissout le phénanthrène ; lorsque l'on chauffe quelque temps cette solution à 100°, on obtient un mélange de deux acides monosulfonés $C^{14}H^9,SO^3H$, que l'on peut séparer grâce à l'inégale solubilité de leurs sels. L'*acide α phénanthrène sulfonique* forme une masse cristalline peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud ; le *sel de plomb* $(C^{14}H^9,SO^3)^2Pb, 2H^2O$ est peu soluble ; le *sel de calcium* $(C^{14}H^9,SO^3)^2Ca, 4H^2O$ est très soluble dans l'eau.

L'acide β *phénanthrène sulfonique* cristallise en aiguilles nacrées, solubles dans l'eau et l'alcool ; les sels de baryum et de plomb contiennent trois molécules d'eau de cristallisation et sont plus solubles que ceux du sel α. Lorsque l'on le chauffe avec du cyanure de potassium, il fournit le nitrile β phénanthrène carboxylique :



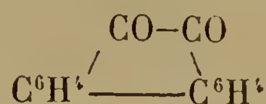
Cet acide renferme donc le groupe SO^3H en dehors du groupe biphényle. Quand on fond avec la potasse ces acides sulfonés, on obtient les phénols correspondants. L'*α phénanthrol* $C^{14}H^9,OH$ cristallise en lamelles bleues, fusibles à 112°, un peu solubles dans

l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther; son *acétate* $C^{14}H^9,C^2H^3O^2$, cristallise en lamelles fusibles à 117°.

Lorsque l'on emploie l'acide fumant pour la préparation de l'acide sulfoné, on obtient l'acide *phénanthrène disulfonique* $C^{14}H^8(SO^3H)^2$, liquide sirupeux, incristallisable ; son sel de potassium renferme trois molécules d'eau de cristallisation.

PHÉNANTHRÈNE QUINONE.

1178. — L'oxydation du phénanthrène au moyen de l'acide chromique fournit la *phénanthrène quinone :*

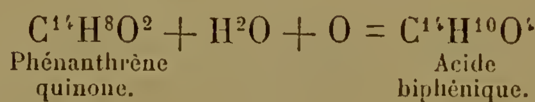


Pas plus que l'anthraquinone dont elle est si voisine, le phénanthrène quinone n'est une véritable quinone ; c'est en réalité une diacétone ; seulement ici les deux groupes CO sont contigus.

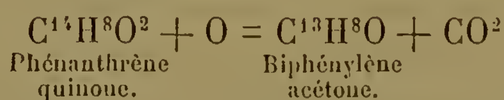
On prépare la phénanthrène quinone en dissolvant le phénanthrène dans l'acide acétique cristallisable, et versant peu à peu peu dans la solution bouillante un mélange de 1 p. de bichromate de potassium et de 1 p. et demie d'acide sulfurique étendu de trois volumes d'eau. Il se sépare un précipité orangé que l'on purifie par cristallisation dans la benzine ou l'alcool bouillants.

La phénanthrène quinone cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 198°, sublimables avec décomposition partielle. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, facilement soluble dans la benzine et l'acide acétique. Elle se combine avec une solution concentrée de disulfite de sodium, en donnant une combinaison $C^{14}H^8O^2,SO^3NaH\ 2H^2O$, cristallisée en lamelles incolores qui se détruisent sous l'action des acides ou des bases, ou même d'un grand excès d'eau, en régénérant la phénanthrène quinone.

La poudre de zinc la convertit en phénanthrène ; les oxydants la transforment en acide biphénique.



La soude étendue la transforme en biphénylène acétone.

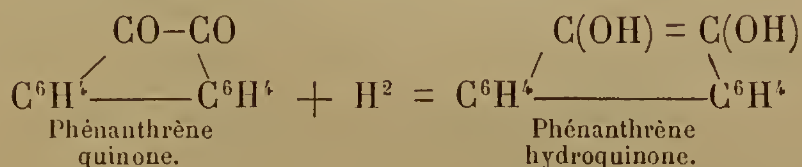


Enfin quand on dissout la phénanthrène quinone dans l'acide

acétique cristallisable, que l'on ajoute un peu de benzine ou de toluène contenant du thiophène, puis un excès d'acide sulfurique, on obtient une belle coloration bleu verdâtre. Cette réaction, connue sous le nom de réaction de Laubenheimer, permet de caractériser la phénanthrène quinone, et par suite le phénanthrène.

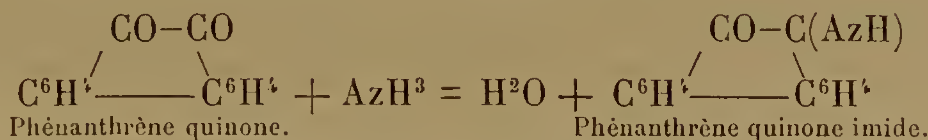
DÉRIVÉS DE LA PHÉNANTHRÈNE QUINONE.

1179. — Lorsque l'on chauffe la phénanthrène quinone avec une solution alcoolique d'acide sulfureux, elle se réduit et se convertit en phénanthrène hydroquinone :

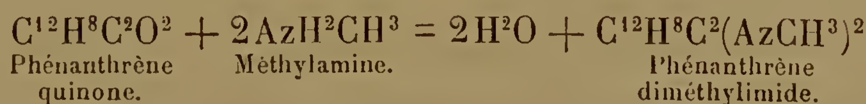


Celle-ci cristallise en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, s'oxydant facilement à l'air en régénérant la phénanthrène quinone ; chauffée avec l'anhydride acétique, elle s'y combine et donne un dérivé diacétylé $C^{14}H^{8}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$ cristallisé en tables fusibles à 202°, assez solubles dans la benzine, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

L'ammoniaque s'unit avec la phénanthrène quinone en éliminant une molécule d'eau.



La *phénanthrène quinone imide* ainsi produite se dépose en aiguilles jaunes fusibles à 167°. La méthylamine s'unit de même à la phénanthrène-quinone en formant un composé analogue, mais on trouve dans les eaux mères qui l'ont laissé déposer, un autre composé formé par l'action de deux molécules de méthylamine :



Ce corps cristallise en prismes incolores, fusibles à 185° ; il forme un chlorhydrate soluble dans l'eau.

MORPHINE.

1180. — Nous devons rattacher au phénanthrène la morphine et la codéine, bases que l'on rencontre dans l'opium et qui se conver-

tissent dans de nombreuses réactions en dérivés du phénanthrène.

La morphine a été entrevue au XVII[e] siècle par R. Boyle, qui, précipitant une solution d'opium par le carbonate de potassium, puis épuisant le précipité par l'alcool, obtenait un *opium plus actif*. Elle a été découverte par Sertuerner en 1817, et étudiée dans ces derniers temps principalement par V. Gerichten, qui en a établi la constitution.

La morphine existe dans l'opium mélangée avec un grand nombre de bases dont les principales sont : la codéine, la narcotine, la papavérine et la narcéine. On y rencontre également les acides méconique et lactique ainsi qu'un grand nombre de matières extractives ; aussi la préparation de la morphine pure est-elle assez compliquée. On coupe l'opium en tranches minces, et on le fait macérer pendant vingt-quatre heures dans sept à huit fois son poids d'eau distillée ; on décante, on exprime l'opium et on l'épuise tant qu'il cède quelque chose à l'eau froide. La solution est alors concentrée à consistance d'extrait mou, puis reprise par une petite quantité d'eau froide ; on concentre de nouveau la solution jusqu'à ce qu'elle marque 10° B., puis on ajoute à la liqueur bouillante une solution de chlorure de calcium (120 grammes par kilogramme d'opium), puis son volume d'eau froide. Il se dépose du sulfate et du méconate de calcium mélangés de matière résineuse ; on continue l'évaporation du liquide, qui laisse déposer une nouvelle quantité de méconate de calcium, puis on laisse reposer la liqueur pendant plusieurs jours dans un endroit frais. Il se dépose des cristaux qui sont un mélange de chlorhydrates de morphine et de codéine. On les exprime et on les purifie par cristallisations dans l'eau bouillante légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique.

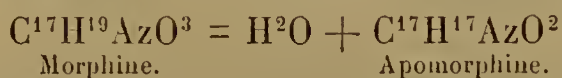
Pour séparer la morphine de la codéine, on dissout le mélange des sels dans l'eau bouillante, et on y ajoute un excès d'ammoniaque ; la morphine se précipite, tandis que la codéine reste en solution. On dissout alors la morphine dans l'acide acétique très étendu, en ayant soin de laisser non dissous une petite quantité du précipité. La morphine passe à l'état d'acétate, tandis que la narcotine, s'il y en avait, reste à l'état insoluble.

La morphine cristallise en prismes orthorhombiques hémièdres contenant une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100°. Elle fond à 120°, est inodore et a une saveur amère per-

sistante. Elle est très peu soluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme; elle se dissout facilement dans l'alcool, la potasse, l'eau de chaux, mais non dans l'ammoniaque. Ses solutions sont lévogyres.

La morphine est un réducteur puissant; elle ramène à l'état d'iode l'acide iodique et l'acide periodique; elle réduit à l'état métallique les sels d'or, de platine et d'argent, et est colorée en bleu par le chlorure ferrique. Ces diverses réactions, ainsi que la solubilité de ce corps dans les alcalis, rapprochent la morphine des phénols, et de fait, nous verrons que M. Grimaux a pu y démontrer la présence d'un oxhydrile phénolique.

Chauffée à 140° avec l'acide chlorhydrique concentré, la morphine perd une molécule d'eau et se convertit en *apomorphine :*



$$\underset{\text{Morphine.}}{C^{17}H^{19}AzO^3} = H^2O + \underset{\text{Apomorphine.}}{C^{17}H^{17}AzO^2}$$

La poudre de zinc la convertit en phénanthrène et propylamine (V. Gerichten et Schrœtter) :

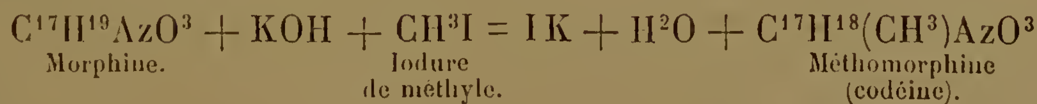


$$\underset{\text{Morphine.}}{C^{17}H^{19}AzO^3} + 3Zn = \underset{\text{Phénanthrène.}}{C^{14}H^{10}} + \underset{\text{Propylamine.}}{AzH^2C^3H^7} + 3ZnO$$

Lorsque l'on traite la morphine par l'anhydride acétique, on obtient un mélange de deux *acétylmorphines* $C^{17}H^{18}(C^2H^3O^2)AzO^2$, qui sont amorphes, mais fournissent des chlorhydrates cristallisés. En prolongeant l'action de l'anhydride acétique, on obtient la *diacétylmorphine* $C^{17}H^{17}(C^2H^3O^2)^2AzO$ très soluble dans l'éther, d'où elle se dépose en cristaux anhydres, ne se colorant plus par le chlorure ferrique. De même le chlorure de benzoyle donne une *dibenzoylmorphine* $C^{17}H^{17}(C^7H^5O^2)^2AzO$ fusible à 186°. Ainsi la morphine possède deux oxhydriles substituables par les acides.

La morphine joue le rôle d'une base tertiaire; elle s'unit avec l'iodure de méthyle, en donnant un *iodométhylate* $C^{17}H^{18}(CH^3)AzO^3,IH + H^2O$ cristallisé en aiguilles rectangulaires très solubles dans l'eau chaude, donnant un hydrate cristallisé quand on le traite par l'oxyde d'argent humide.

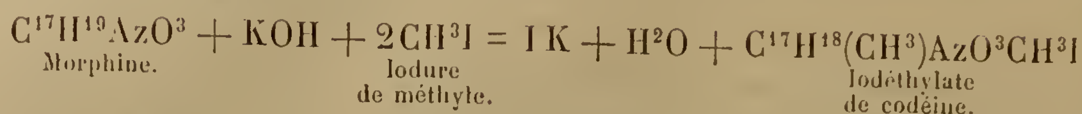
Toute autre est l'action des iodures alcooliques sur la morphine en présence des alcalis.



$$\underset{\text{Morphine.}}{C^{17}H^{19}AzO^3} + KOH + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} = IK + H^2O + \underset{\text{Méthomorphine (codéine).}}{C^{17}H^{18}(CH^3)AzO^3}$$

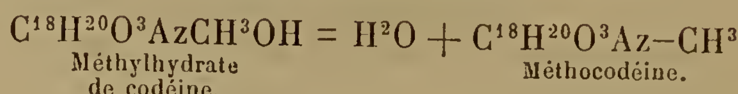
L'oxhydrile phénolique est substitué par un groupe méthyle; suivant la durée de la réaction et la quantité d'iodure employée,

il peut en même temps se produire un iodométhylate de l'éther phénolique d'abord produit :

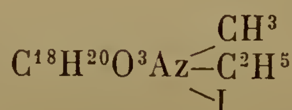

$$C^{17}H^{19}AzO^3 + KOH + 2CH^3I = IK + H^2O + C^{17}H^{18}(CH^3)AzO^3CH^3I$$
Morphine. Iodure de méthyle. Iodéthylate de codéine.

Cette réaction prouve donc l'existence d'un seul oxhydrile phénolique dans la morphine.

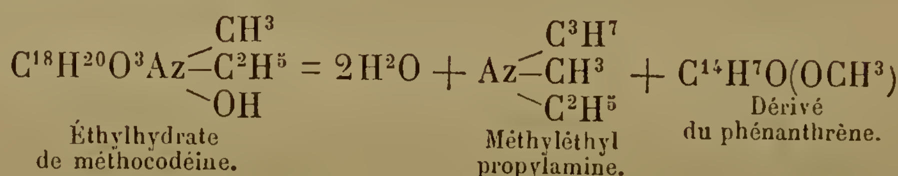
Lorsque l'on traite cet iodométhylate de codéine par l'oxyde d'argent humide, il se convertit en un hydrate qui, chauffé, perd une molécule d'eau et donne une nouvelle base, la *méthocodéine* cristallisée en prismes fusibles à 118°,5 :


$$C^{18}H^{20}O^3AzCH^3OH = H^2O + C^{18}H^{20}O^3Az{-}CH^3$$
Méthylhydrate de codéine. Méthocodéine.

La méthocodéine est encore une base tertiaire ; elle s'unit avec l'iodure d'éthyle par exemple en donnant l'iodéthylate de méthocodéine :


$$C^{18}H^{20}O^3Az \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ I \end{cases}$$

qui se convertit de même en un hydrate par l'action de l'oxyde d'argent humide. Or, quand on chauffe cet hydrate à 130°, il se décompose complètement :

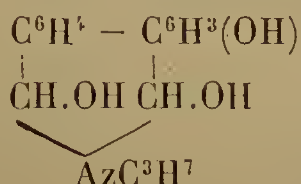

$$C^{18}H^{20}O^3Az \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ OH \end{cases} = 2H^2O + Az \begin{cases} C^3H^7 \\ CH^3 \\ C^2H^5 \end{cases} + C^{14}H^7O(OCH^3)$$
Éthylhydrate de méthocodéine. Méthyléthyl propylamine. Dérivé du phénanthrène.

en méthyléthylpropylamine et en un dérivé du phénanthrène. Cette réaction nous prouve d'abord que la morphine est un dérivé du phénanthrène et que deux des atomes d'oxygène sont fixés au noyau phénanthrénique ; 2° que l'atome d'azote ne fait pas partie du noyau de la morphine, puisqu'il peut être enlevé par l'action de réactifs peu énergiques ; 3° que cet atome d'azote est uni avec un groupe propyle (ou isopropyle) ; nous avons en effet obtenu comme produits de dédoublement la méthyléthylpropylamine, et nous n'avons employé comme réactifs que les iodures d'éthyle et de méthyle ; il faut donc admettre que le groupe propyle préexistait dans la molécule de la morphine.

Fischer et von Gerichten sont arrivés à un résultat analogue d'une façon plus simple. En chauffant l'iodométhylate de diacétylmorphine avec l'acétate d'argent et l'anhydride acétique, ils ont obtenu

de l'iodure d'argent, de l'acétate de propylamine et un diacétyldioxyphénanthrène $C^{14}H^8O^2(C^2H^3O)^2$ qui, saponifié par le potasse fournit un *dioxyphénanthrène* fusible à 143°, très facilement oxydable.

D'autre part la morphine, fondue avec la potasse, fournit l'acide protocatéchique (Barth et Weidel), ce qui permet d'admettre que les deux oxhydriles de ce composé sont en situation ortho. On peut donc admettre pour la morphine un schéma de la forme :



SELS DE MORPHINE.

1181. — La morphine est monoacide ; elle s'unit avec la plupart des acides en formant des sels neutres généralement bien cristallisés et solubles dans l'eau. Le *chlorhydrate de morphine* $C^{17}H^{19}AzO^3,HCl,3H^2O$ cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans leur poids d'eau bouillante et dans 15 à 20 parties d'eau à 15°. Il est fréquemment employé en médecine ; toutefois ses solutions aqueuses s'altèrent vite et se recouvrent de moisissures. Dans ces conditions, il se produit de l'apomorphine, ou du moins la solution prend des propriétés fortement émétiques.

Ce chlorhydrate forme des sels doubles avec les chlorure de zinc, de platine et de mercure ; le *chlorozincate* $C^{17}H^{19}AzO^3$, $ZnCl^2,2H^2O$ se dépose de sa solution alcoolique en octaèdres brillants ; le *chloromercurate* $C^{17}H^{19}AzO^3,HCl,2HgCl^2$ forme de gros cristaux très peu solubles à froid dans l'eau, l'alcool et l'éther, solubles dans l'alcool bouillant et l'acide chlorhydrique. Le *chloroplatinate* $(C^{17}H^{19}AzO^3HCl)^2PtCl^4$ est un précipité jaune amorphe.

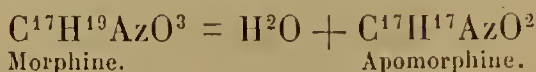
Le *sulfate neutre de morphine* $(C^{17}H^{19}AzO^3)^2SO^4H^2,5H^2O$ cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau.

La morphine a des réactions très sensibles qui permettent de la caractériser avec certitude. Nous avons indiqué plus haut les réactions colorées qu'elle donne avec le chlorure ferrique, le chlorure d'or et l'acide iodique additionné d'empois d'amidon. Si l'on traite la morphine par l'acide sulfurique et le méthylal, il se développe une coloration violet foncé, se détruisant par addition d'eau. De même une solution sulfurique de morphine, additionnée de sucre en poudre, donne une coloration pourpre qui passe au violet, puis au jaune.

La morphine est le principe actif de l'opium ; elle diminue la sensibilité et calme la douleur ; c'est à ce titre qu'elle est soporifique ; elle doit être parfaitement pure, car certaines des bases qui l'accompagnent dans l'opium, telles que la thébaïne et la papavérine, sont douées de propriétés convulsivantes énergiques.

APOMORPHINE.

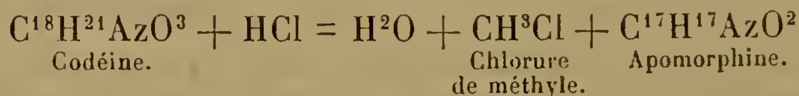
1182. — L'apomorphine est une base qui diffère de la morphine par une molécule d'eau :



$$C^{17}H^{19}AzO^{3} = H^{2}O + C^{17}H^{17}AzO^{2}$$

Morphine. Apomorphine.

On l'obtient en chauffant en tubes scellés à 150° la morphine avec l'acide chlorhydrique concentré (Matthiessen). On peut dans cette réaction remplacer la morphine par la codéine. Il se dégage alors du chlorure de méthyle :



$$C^{18}H^{21}AzO^{3} + HCl = H^{2}O + CH^{3}Cl + C^{17}H^{17}AzO^{2}$$

Codéine. Chlorure de méthyle. Apomorphine.

Le contenu des tubes est étendu d'eau et neutralisé par le bicarbonate de sodium ; il se produit un précipité que l'on lave et que l'on épuise par l'éther, qui dissout l'apomorphine en excès qui aurait pu être précipitée en même temps. La solution éthérée, additionnée d'acide chlorhydrique, laisse déposer des cristaux de chlorhydrate que l'on lave d'abord à l'eau froide, puis que l'on fait cristalliser dans l'eau bouillante ; on décompose ensuite ce chlorhydrate par l'ammoniaque.

L'apomorphine constitue une poudre amorphe blanche, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, insoluble dans les alcalis. Elle s'oxyde rapidement à l'air, surtout en solution, et se colore alors en vert émeraude. Son chlorhydrate, $C^{17}H^{17}AzO^{2},HCl$, forme des prismes anhydres, incolores, facilement solubles dans l'eau et l'alcool.

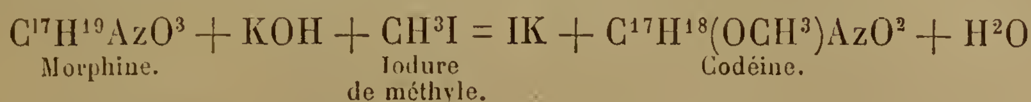
Ses solutions provoquent des vomissements, et l'apomorphine a été employée en médecine à cause de la facilité de l'administrer en injections hypodermiques.

CODÉINE.

1183. — La codéine accompagne la morphine dans l'opium ; nous avons indiqué la séparation de ces deux bases, la codéine n'étant pas précipitée par l'ammoniaque des solutions étendues

de ses sels. Il suffit d'évaporer cette solution ammoniacale pour obtenir la codéine, que l'on purifie par des cristallisations dans l'éther.

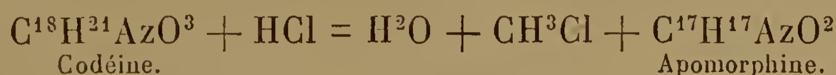
La codéine est la méthylmorphine; elle présente avec cette base la même relation que l'anisol avec le phénol; aussi se forme-t-elle par l'action de l'iodure de méthyle sur une solution de morphine dans la potasse (E. Grimaux) :



$$\underset{\text{Morphine.}}{C^{17}H^{19}AzO^3} + KOH + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} = IK + \underset{\text{Codéine.}}{C^{17}H^{18}(OCH^3)AzO^2} + H^2O$$

La codéine se dépose de ses solutions éthérées en octaèdres orthorhombiques fusibles à 150°; toutefois elle fond sous l'eau bouillante; elle est peu soluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Lorsque l'on traite la codéine par l'acide chlorhydrique concentré, il se forme de l'apomorphine et du chlorure de méthyle :



$$\underset{\text{Codéine.}}{C^{18}H^{21}AzO^3} + HCl = H^2O + CH^3Cl + \underset{\text{Apomorphine.}}{C^{17}H^{17}AzO^2}$$

Le chlore, le brome, l'acide azotique, donnent avec la codéine des dérivés de substitution; elle est en effet moins facilement altérable que la morphine et supporte mieux l'action des divers réactifs.

La *chlorocodéine* $(C^{18}H^{20}ClAzO^3)^2, 3H^2O$ est une base formant des sels bien cristallisés; le brome donne un mélange de *monobromocodéine* $(C^{18}H^{20}BrAzO^3)^2\ 3H^2O$, bien cristallisée, et de *tribromocodéine* $C^{18}H^{18}Br^3AzO^3$ amorphe. La *nitrocodéine* $C^{18}H^{20}(AzO^2)AzO^3$ forme des aiguilles jaune brun, facilement fusibles, se décomposant à température élevée avec déflagration.

La codéine est une base tertiaire; elle s'unit avec les iodures alcooliques; avec l'iodure d'éthyle, on obtient un *iodéthylate* $C^{18}H^{20}O^3AzC^2H^5I$, cristallisé en aiguilles, et que l'oxyde d'argent humide convertit en un hydrate. Nous avons indiqué à propos de la morphine les dédoublements si intéressants de cet hydrate.

La codéine forme des sels bien cristallisés, généralement plus solubles dans l'eau et l'alcool que ceux de la morphine.

Le *chlorhydrate de codéine* $C^{18}H^{21}AzO^3,HCl,2H^2O$ forme des aiguilles groupées en étoiles, extrêmement solubles dans l'eau chaude. Le chlorure de platine précipite de sa solution des cristaux orangés, solubles dans l'eau bouillante, d'un chloroplatinate

$2(C^{18}H^{21}AzO^{3}HCl)PtCl^{4},4H^{2}O$. Elle précipite de même par le chlorure de palladium.

La codéine peut être reconnue aux réactions suivantes : comme la morphine, elle donne une coloration violette quand on ajoute du méthylal à sa solution sulfurique, et une coloration pourpre par addition de sucre à cette même solution ; mais elle ne réduit ni l'acide iodique, ni les sels d'or, ni les sels d'argent ; elle ne donne pas de coloration bleue avec le chlorure ferrique. Ces réactions la distinguent donc de la morphine.

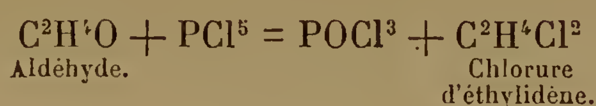
La codéine est employée en médecine ; on lui attribue les mêmes propriétés qu'à la morphine, mais avec une intensité moindre. Quand elle est parfaitement pure, elle est presque inactive. Ses propriétés paraissent dues à une petite quantité de morphine qui y reste mélangée.

CHAPITRE XI

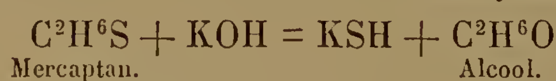
GROUPE DU THIOPHÈNE.

Les corps que nous avons étudiés jusqu'à présent ne renfermaient dans leurs noyaux que des atomes de carbone. Nous allons aborder l'étude des composés où l'oxygène, le soufre, l'azote, font partie intégrante du noyau.

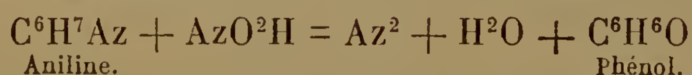
Nous avons déjà souvent rencontré des composés renfermant ces divers éléments, tels étaient l'aldéhyde C^2H^4O, le mercaptan C^2H^6S, l'aniline C^6H^7Az; mais l'oxygène, le soufre, l'azote, pouvaient facilement être enlevés à ces composés, comme le montrent les réactions suivantes :



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + PCl^5 = POCl^3 + \underset{\text{Chlorure d'éthylidène.}}{C^2H^4Cl^2}$$



$$\underset{\text{Mercaptan.}}{C^2H^6S} + KOH = KSH + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$



$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + AzO^2H = Az^2 + H^2O + \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^6O}$$

Et d'autre part, il est facile de remonter des corps ainsi obtenus à l'aldéhyde, au mercaptan, à l'aniline. L'oxygène, le soufre, l'azote, ne faisaient donc pas partie intégrante du noyau, puisque d'une part ils n'étaient que faiblement unis dans la molécule, et que d'autre part ils pouvaient être éliminés sans que l'édifice moléculaire fût complètement détruit.

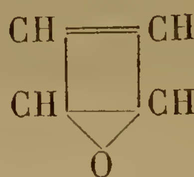
Tout autre est le rôle de ces mêmes éléments dans le furfurane, le thiophène, la quinoléine par exemple. L'oxygène, le soufre, ne peuvent plus être enlevés par les réducteurs les plus énergiques, tels que les métaux alcalins ou le phosphore ; l'azote résiste à l'action de l'acide nitreux, et lorsque l'on traite ces composés par les divers

réactifs, ceux-ci portent leur action sur les atomes d'hydrogène qu'ils substituent en donnant des composés ou les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote primitifs ont gardé leur même stabilité. Si l'un de ces agents parvient à enlever l'oxygène, le soufre ou l'azote, la molécule est profondément modifiée, et l'on ne peut plus, par des procédés simples, remonter des produits de la réaction aux composés primitifs.

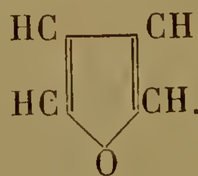
Ajoutons que ces composés ont les propriétés générales des corps cycliques, et que leurs modes de synthèses concordent parfaitement avec l'hypothèse de l'introduction de ces atomes dans le noyau.

FURFURANE.

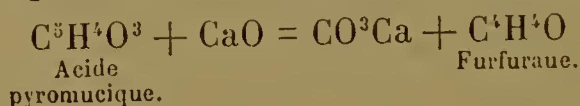
1184. — Les composés renfermant l'oxygène dans le noyau se rattachent presque tous à un corps découvert par Limpricht en 1868, et désigné par lui sous le nom de *tétraphénol* C^4H^4O. Il envisageait ce corps comme le phénol d'un carbure hypothétique C^4H^4 le *tétrol*, et lui assignait la formule C^4H^3OH. Un peu plus tard Bæyer modifia cette formule et le représenta par le schéma :



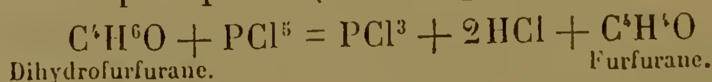
Enfin cette formule elle-même a été modifiée par analogie avec celle du thiophène et du pyrrol, ainsi que par les nombreuses synthèses des dérivés de ce corps qui ont pu être réalisées, et nous admettrons pour le furfurane la constitution :



Le *furfurane* se produit lorsque l'on distille l'acide pyromucique avec les $\frac{9}{10}$ de son poids de chaux sodée (Limpricht) :


$$C^5H^4O^3 + CaO = CO^3Ca + C^4H^4O$$
Acide pyromucique. — Furfurane.

Il se produit encore lorsque l'on traite le dihydrofurfurane par le perchlorure de phosphore (Henninger) :

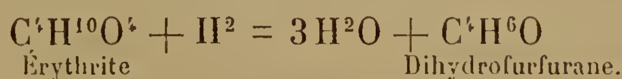

$$C^4H^6O + PCl^5 = PCl^3 + 2HCl + C^4H^4O$$
Dihydrofurfurane. — Furfurane.

C'est un liquide incolore, bouillant à 32°, se prenant en une masse cristalline dans un mélange réfrigérant; il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Le sodium, la potasse caustique, le chlore, le perchlorure de phosphore, sont à peu près sans action sur lui. Les acides aqueux le résinifient rapidement en le convertissant en un corps noir formé d'après l'équation :



$$3\,C^4H^4O = H^2O + C^{12}H^{10}O^2$$

Le *dihydrofurfurane* C^4H^6O prend naissance par réduction de l'érythrite au moyen de l'acideformique :

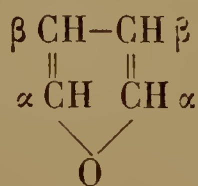


$$\underset{\text{Érythrite}}{C^4H^{10}O^4} + H^2 = 3\,H^2O + \underset{\text{Dihydrofurfurane.}}{C^4H^6O}$$

C'est un liquide incolore, très mobile, bouillant vers 67°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides très étendus. Les acides concentrés le résinifient. Il fixe à froid 2 atomes de brome en donnant un dibromure $C^4H^6OBr^2$, qui est une masse cristalline fusible à 12°, bouillant à 95° sous une pression de 20 millimètres de mercure.

Les dérivés monosubstitués du furfurane peuvent, d'après la formule que nous avons attribuée à ce composé, exister sous deux formes isomériques.

On désigne sous le nom de composés α ceux où la substitution a été opérée sur un des deux atomes d'hydrogène voisins de l'atome d'oxygène, et sous le nom de composés β ceux où la substitution porte sur les autres atomes d'hydrogène :



Les dérivés monosubstitués du furfurane sont peu nombreux ; les plus intéressants sont le furfurol et l'acide pyromucique.

FURFUROL C^4H^3O—CHO

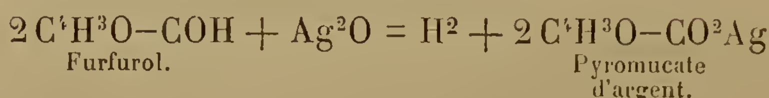
1185. — Le *furfurol* ou *aldéhyde pyromucique* fut découvert par Dœrebeiner dans la distillation du son avec l'acide sulfurique étendu ; il se produit en grande quantité dans la distillation du bois ; aussi le rencontre-t-on toujours dans le vinaigre ayant cette origine.

Pour le préparer, on chauffe au réfrigérant ascendant six par-

ties de son, cinq parties d'acide sulfurique et douze parties d'eau. Le produit distillé est neutralisé par la chaux et distillé de nouveau. Le liquide qui passe, additionné de chlorure de calcium, laisse surnager une couche huileuse que l'on sèche et l'on rectifie pour avoir le furfurol pur.

C'est un liquide oléagineux incolore, noircissant au contact de l'air, bouillant à 166°. Il est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Les acides le colorent à froid en rouge; les bases le résinifient.

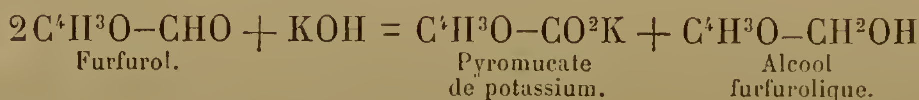
Le furfurol est une aldéhyde; ainsi il s'unit facilement avec le bisulfite de sodium, avec les amines. Chauffé avec de l'oxyde d'argent, il fournit du pyromucate d'argent :



$$2\,C^4H^3O{-}COH + Ag^2O = H^2 + 2\,C^4H^3O{-}CO^2Ag$$

Furfurol. — Pyromucate d'argent.

Traité par l'hydrogène naissant ou par la potasse concentrée, il donne l'*alcool furfurolique :*

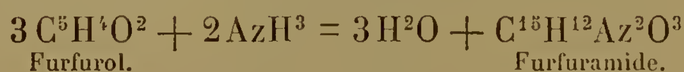


$$2C^4H^3O{-}CHO + KOH = C^4H^3O{-}CO^2K + C^4H^3O{-}CH^2OH$$

Furfurol. — Pyromucate de potassium. — Alcool furfurolique.

Celui-ci est un liquide incolore, non distillable sans décomposition, formant un hydrate $3C^5H^6O^2,2H^2O$, un peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, transformable par les acides en une matière rouge.

Le furfurol s'unit aisément avec l'ammoniaque et les amines: lorsqu'on le laisse quelques heures en contact avec une solution d'ammoniaque, il se convertit en une masse cristalline jaune, qui est la *furfuramide*, formée d'après l'équation :



$$3\,C^5H^4O^2 + 2\,AzH^3 = 3\,H^2O + C^{15}H^{12}Az^2O^3$$

Furfurol. — Furfuramide.

Celle-ci cristallise en aiguilles jaunâtres inodores, insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et l'éther. Les acides la décomposent en furfurol et ammoniaque. Elle se dissout dans la potasse diluée et chaude, et par refroidissement, il se dépose un isomère de la furfuramide, la *furfurine*, qui cristallise en aiguilles blanches soyeuses. La furfurine fond vers 100° et donne naissance à des sels bien cristallisés; c'est vraisemblablement un dérivé du pyrrol.

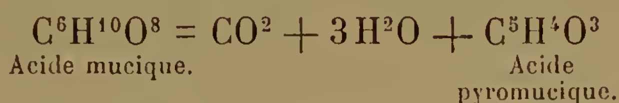
Le furfurol se combine avec les amines aromatiques en donnant des composés fortement colorées que l'on utilise pour

rechercher le furfurol. Avec le chlorhydrate d'aniline, on obtient une belle coloration rouge, et il se dépose des cristaux de chlorhydrate de *furfurodianiline* $C^{17}H^{18}O^2Az^2$, HCl. Ce corps est insoluble dans l'eau, la benzine et le sulfure de carbone; les acides et les alcalis le décomposent.

La xylidine donne avec le furfurol une coloration rouge intense, et on utilise cette réaction, plus sensible encore que la précédente pour déceler le furfurol. On mélange la xylidine commerciale avec son volume d'acide acétique et on ajoute un peu d'alcool. Ce réactif donne une magnifique coloration rouge en présence d'une trace de furfurol.

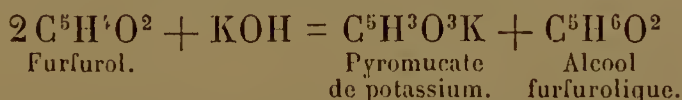
ACIDE PYROMUCIQUE $C^5H^4O^3$

1186. — L'acide pyromucique se produit dans la distillation sèche de l'acide mucique :



$$\underset{\text{Acide mucique.}}{C^6H^{10}O^8} = CO^2 + 3H^2O + \underset{\text{Acide pyromucique.}}{C^5H^4O^3}$$

Il a été découvert en 1780 par Scheele, qui le considéra comme un mélange d'acides succinique et pyrotartrique. On distille par petites portions l'acide mucique dans une cornue de verre, on évapore à sec le liquide distillé et on sublime le résidu à 140°. Les rendements par ce procédé sont très faibles. Il est plus avantageux d'oxyder le furfurol, et le meilleur procédé réside dans l'emploie de la potasse alcoolique. On chauffe quelques heures au réfrigérant ascendant du furfurol, avec deux fois son volume d'une solution alcoolique de potasse, puis on évapore le résidu à sec, on l'épuise par l'éther pour enlever l'excès de furfurol et l'alcool furfurolique produit, on dissout le résidu dans un peu d'eau, on ajoute un léger excès d'acide sulfurique, puis de l'alcool. L'acide pyromucique cristallise par évaporation de ce dernier. On obtient ainsi environ 37 p. 100 du furfurol employé.



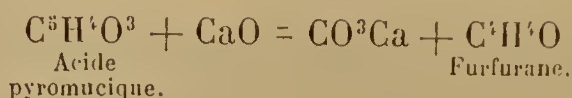
$$\underset{\text{Furfurol.}}{2C^5H^4O^2} + KOH = \underset{\text{Pyromucate de potassium.}}{C^5H^3O^3K} + \underset{\text{Alcool furfurolique.}}{C^5H^6O^2}$$

L'acide pyromucique cristallise en aiguilles incolores fusibles à 129°, facilement sublimables; il se dissout dans quatre parties d'eau bouillante et dans vingt-huit parties d'eau froide. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide pyromucique est très stable ; les oxydants sont à peu près

sans action sur lui ; l'acide nitrique le dissout et le laisse déposer inaltéré ; l'acide sulfurique concentré semble le transformer en un dérivé sulfoconjugué.

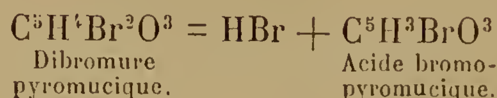
Les alcalis le convertissent en furfurane :



$$C^5H^4O^3 + CaO = CO^3Ca + C^4H^4O$$

Acide pyromucique. — Furfurane.

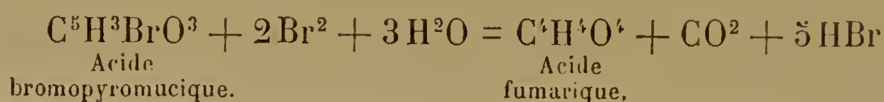
Le brome s'unit avec l'acide pyromucique au donnant un dibromure $C^5H^4O^3Br^2$ peu stable, que la potasse alcoolique décompose avec perte d'acide bromhydrique :



$$C^5H^4Br^2O^3 = HBr + C^5H^3BrO^3$$

Dibromure pyromucique. — Acide bromopyromucique.

L'acide bromopyromucique peut présenter trois isomères dont deux se produisent dans cette action ; l'un fond à 155°, l'autre à 183°. Si l'on fait agir à 150° sur ce corps ou sur l'acide pyromucique lui-même le brome en présence de l'eau, ils sont décomposés avec formation d'acide fumarique ou d'acide dibromosuccinique :



$$C^5H^3BrO^3 + 2Br^2 + 3H^2O = C^4H^4O^4 + CO^2 + 5HBr$$

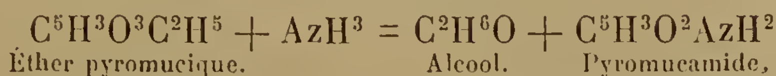
Acide bromopyromucique. — Acide fumarique.

L'acide pyromucique, traité par un excès de brome, donne naissance à un tétrabromure $C^5H^2Br^2O^3$, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther qui l'abandonnent cristallisé. Ce composé se décompose par ébullition avec l'eau en donnant un acide dibromopyromucique $C^5H^2Br^2O^3$, qui cristallise en lamelles fusibles à 184°. Enfin par l'action d'un excès de brome sur l'acide pyromucique on obtient un composé désigné par Tœnnies sous le nom d'acide tétrabromopyromucique $C^5Br^4O^3$ et qui est vraisemblablement le dibromure de l'acide dibromopyromucique $C^5H^2Br^2O^3,Br^2$; en effet lorsque l'on le sublime, il donne du brome libre et fournit des aiguilles fusibles à 180°, qui sont probablement l'acide dibromopyromucique.

L'acide pyromucique se comporte comme un acide monobasique, donnant naissance à des sels bien cristallisés, généralement très solubles dans l'eau. Le *sel de potassium* $C^5H^3O^3K$ forme des lamelles très solubles dans l'eau et l'alcool aqueux, peu solubles dans l'alcool absolu. Le *sel de cuivre* $(C^5H^3O^3)^2Cu,6H^2O$ forme des prismes verts, *celui de plomb* $(C^5H^3O^3)^2Pb,2H^2O$ est peu

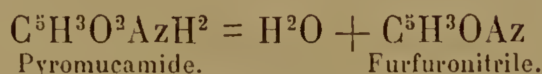
soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante.

On obtient les éthers pyromuciques en saturant de gaz chlorhydrique une solution d'acide pyromucique dans l'alcool à éthérifier, puis distillant. Le *pyromucate d'éthyle* $C^5H^3O^3C^2H^5$ cristallise en lames fusibles à 34°, bouillant à 208-210°. Lorsqu'on le traite par l'ammoniaque, il donne la pyromucamide :



$$\underset{\text{Éther pyromucique.}}{C^5H^3O^3C^2H^5} + AzH^3 = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Pyromucamide.}}{C^5H^3O^2AzH^2}$$

qui se produit également par distillation sèche du pyromucate d'ammonium. Celle-ci forme des aiguilles blanches fusibles à 142°, se sublimant déjà à 100°, facilement solubles dans l'eau et l'alcool. Le perchlorure de phosphore la convertit en *furfuronitrile :*



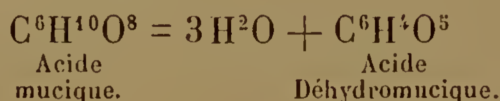
$$\underset{\text{Pyromucamide.}}{C^5H^3O^2AzH^2} = H^2O + \underset{\text{Furfuronitrile.}}{C^5H^3OAz}$$

liquide incolore, bouillant à 146°, insoluble dans l'eau, qui régénère l'acide pyromucique lorsqu'on le traite par la potasse.

L'acide pyromucique, traité par le perchlorure de phosphore, fournit le chlorure de pyromucyle $C^4H^3O-COCl$, bouillant à 170°, décomposable par l'eau en régénérant l'acide pyromucique, et par l'ammoniaque en donnant la pyromucamide.

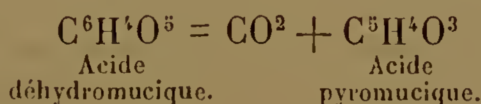
ACIDE DÉHYDROMUCIQUE $C^6H^4O^5$

1187. — Lorqu'on chauffe l'acide mucique pendant 100 heures au bain-marie avec de l'acide bromhydrique saturé, il se dégage de l'acide carbonique, et il se produit un acide connu sous le nom d'acide déhydromucique.



$$\underset{\text{Acide mucique.}}{C^6H^{10}O^8} = 3H^2O + \underset{\text{Acide Déhydromucique.}}{C^6H^4O^5}$$

Cet acide cristallise en belles aiguilles soyeuses peu solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Il se sublime facilement quand on le chauffe avec précaution, mais se dédouble en acide carbonique et acide pyromucique, quand on le chauffe brusquement :



$$\underset{\text{Acide déhydromucique.}}{C^6H^4O^5} = CO^2 + \underset{\text{Acide pyromucique.}}{C^5H^4O^3}$$

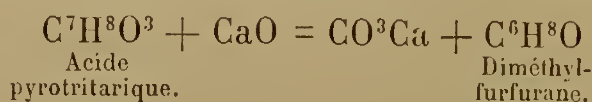
Cette réaction montre que ce composé est un acide furfurane dicarbonique. Son *sel de calcium* $C^6H^2O^5Ca,3H^2O$ forme des aiguilles incolores efflorescentes.

L'hydrogène naissant, dégagé par l'amalgame de sodium, s'y fixe en donnant un mélange de deux acides $C^6H^6O^5$, fusibles l'un à 146°, l'autre à 173°. Cette réaction montre que l'acide déhydromucique n'est pas symétrique et qu'il faut lui attribuer l'une des formules :



DIMÉTHYLFURFURANE $C^4H^2O(CH^3)^2$

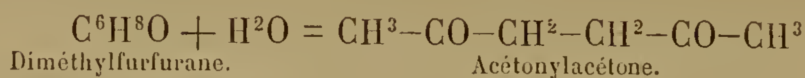
1188. — On connaît peu d'homologues du furfurane; toutefois on obtient un diméthylfurfurane par distillation de l'acide pyrotritarique ou mieux de l'acide carbopyrotritarique avec la chaux :



$$C^7H^8O^3 + CaO = CO^3Ca + C^6H^8O$$

Acide pyrotritarique. — Diméthylfurfurane.

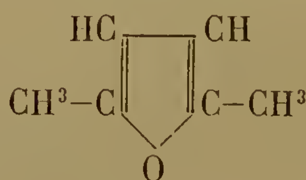
Celui-ci est un liquide incolore, bouillant à 94°, insoluble dans l'eau et les solutions alcalines, soluble dans l'alcool et l'éther. Les acides minéraux le résinifient à chaud. Lorsqu'on le chauffe avec l'eau, il fournit l'acétonylacétone :



$$C^6H^8O + H^2O = CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$$

Diméthylfurfurane. — Acétonylacétone.

D'après cette réaction et sa synthèse au moyen de l'acide pyrotritarique, on peut assigner à ce diméthylfurfurane la constitution :

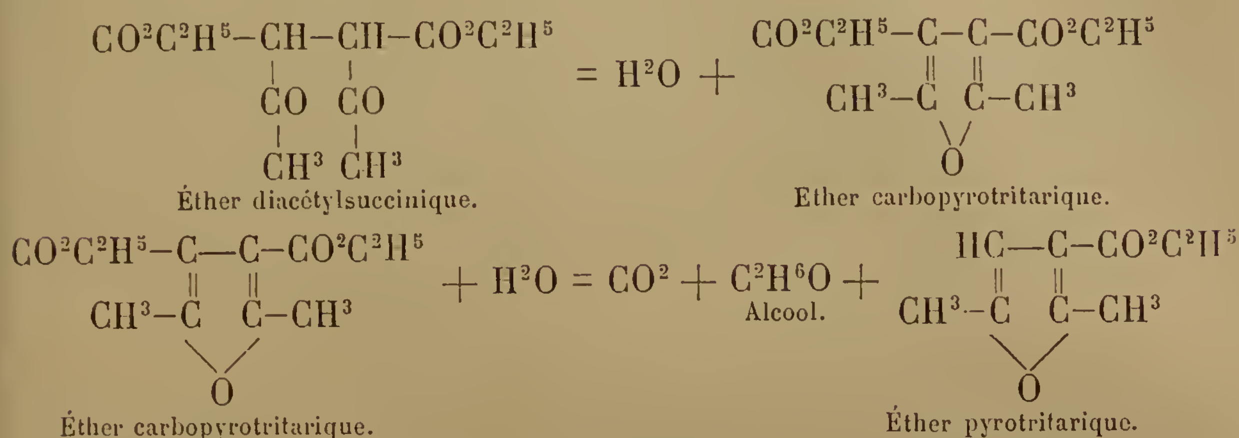


ACIDE PYROTRITARIQUE $C^7H^8O^3$

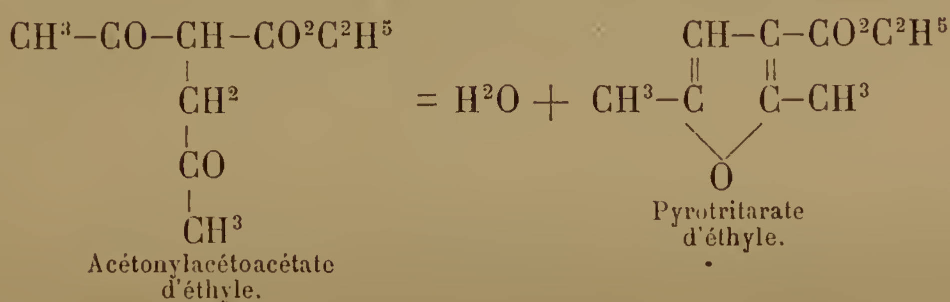
1189. — L'acide pyrotritarique a été découvert par Wislicenus dans les produits de décomposition pyrogénée de l'acide tartrique, dont il ne constitue guère qu'un millième. On l'obtient plus aisément en faisant bouillir l'acide pyruvique avec une partie d'acétate de sodium sec et deux parties d'anhydride acétique. Le produit de la réaction est additionné d'eau, saturé par la soude et porté à l'ébullition jusqu'à dissolution complète de la matière huileuse, qui s'était d'abord précipitée ; enfin on décompose le sel de sodium

par l'acide sulfurique, et l'acide pyrotritarique, peu soluble, se dépose.

On l'obtient à l'état d'éther éthylique en chauffant avec de l'acide sulfurique dilué l'éther diacétylsuccinique :



L'acétonylacétoacétate d'éthyle (obtenu en faisant agir l'acétone monochlorée sur l'éther acétylacétique), traité par l'acide chlorhydrique fumant, fournit du pyrotritarate d'éthyle :



Ces deux réactions permettent d'établir la formule de constitution de l'acide pyrotritarique.

Ce composé cristallise en prismes fusibles à 135°, presque insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et l'éther. Son *sel d'argent* $C^7H^7O^3Ag$, est un précipité blanc, cristallin, qui jaunit à la lumière; le *sel de calcium* $(C^7H^7O^3)^2Ca, 3H^2O$, forme des aiguilles radiées.

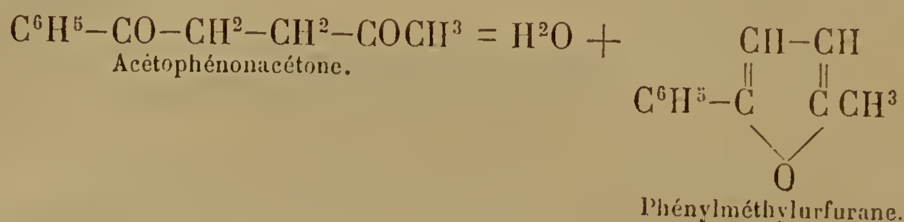
Le brome sec s'unit avec l'acide pyrotritarique en donnant un acide tétrabromé $C^7H^4Br^4O^3$ qui cristallise en aiguilles fusibles à 161°.

Nous avons vu plus haut que dans la décomposition de l'éther diacétylsuccinique par l'acide sulfurique dilué, il se formait d'abord un éther carbopyrotritarique, dont on peut isoler l'acide par saponification. L'acide libre cristallise en aiguilles incolores fusibles à 230°, perdant de l'acide carbonique au-dessus de cette température en se transformant en acide pyrotritarique. Son *sel monoargentique* $C^8H^7O^5Ag$ forme des aiguilles assez stables. Le

sel diargentique $C^8H^6O^5Ag^2$ est un précipité blanc, confusément cristallin.

DÉRIVÉS PHÉNYLIQUES DU FURFURANE.

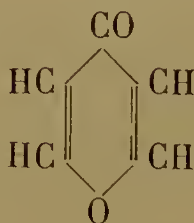
1190. — On connaît un certain nombre de composés plus complexes contenant le groupe du furfurane; nous nous contenterons de mentionner le méthylphénylfurfurane que l'on obtient en traitant l'acétophénonacétone par l'acide chlorhydrique fumant :



Le phényl méthylfurfurane forme de longues aiguilles, fusibles à 41°, bouillant sans décomposition à 235°. Traité par le brome, il donne un tétrabromure $C^{11}HBr^{10}O$ fusible à 208°. En solution alcoolique, il fixe l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium en donnant un tétrahydrure $C^{11}H^{14}O$, liquide bouillant à 230°.

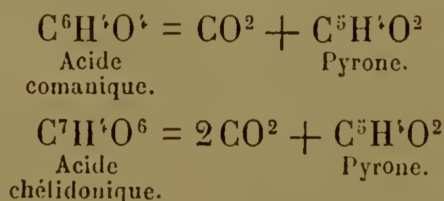
PYRONE.

L'oxygène peut également faire partie de noyaux autres que celui du furfurane. Tel est celui décrit sous le nom de *pyrone* ou *pyrocomane* :



dont on connaît maintenant de nombreux dérivés.

Le pyrone prend naissance lorsque l'on décompose par la chaleur ou par les alcalis, l'acide comanique ou l'acide chélidonique :

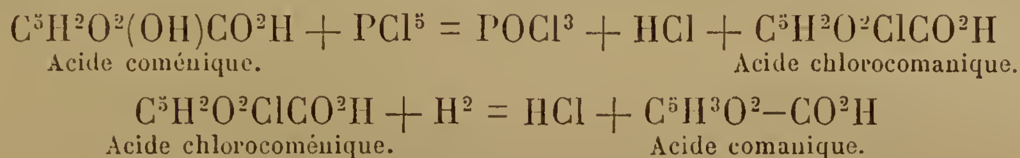


Ces deux réactions caractérisent les acides comanique et chélidonique comme des acides mono et dicarbopyroniques.

Le pyrone est un corps neutre, fusible à 32°, bouillant à 210-215°, très soluble dans l'eau.

ACIDE COMANIQUE.

1191. — L'*acide comanique*, ou pyrone carbonique, s'obtient en chauffant l'acide coménique avec du perchlorure de phosphore et de l'oxychlorure de phosphore, puis réduisant par l'acide iodhydrique l'acide chloré qui a pris naissance :



$$C^5H^2O^2(OH)CO^2H + PCl^5 = POCl^3 + HCl + C^5H^2O^2ClCO^2H$$

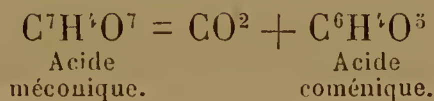
Acide coménique. Acide chlorocomanique.

$$C^5H^2O^2ClCO^2H + H^2 = HCl + C^5H^3O^2{-}CO^2H$$

Acide chlorocoménique. Acide comanique.

On l'obtient également en chauffant à 225° l'acide chélidonique ou mieux son éther éthylique. Il cristallise en prismes fusibles vers 250° en se décomposant et donnant du pyrone. *Son sel de baryum* $(C^6H^3O^4)^2Ba, 3H^2O$ est très soluble dans l'eau. *Son éther* $C^6H^3O^4C^2H^5$ forme des prismes incolores fusibles à 103°, sublimables, facilement solubles dans l'alcool.

A l'acide comanique correspond un dérivé oxygéné, l'*acide coménique* $C^6H^4O^5$ qui n'en diffère que par un atome d'oxygène en plus. On l'obtient en faisant bouillir avec l'eau l'acide méconique, qui se décompose en perdant de l'acide carbonique :



$$C^7H^4O^7 = CO^2 + C^6H^4O^5$$

Acide méconique. Acide coménique.

Il forme de petits prismes anhydres, assez solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool absolu. Il joue le rôle d'un acide bibasique, à la façon de l'acide salicylique ; ses sels acides sont les plus stables.

ACIDE CHÉLIDONIQUE $C^7H^4O^6$

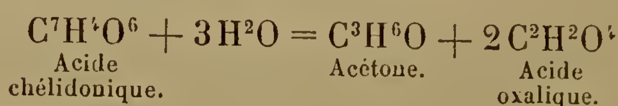
1192. — Le suc de *Chelidonium majus* renferme un acide particulier que l'on en extrait en clarifiant ce suc par ébullition avec l'albumine, filtrant, ajoutant 8 grammes d'acide nitrique par kilogramme de suc et précipitant par l'acétate de plomb. Le sel de plomb, lavé, est décomposé par le sulfure de calcium ; le sel de calcium est purifié par cristallisations, converti en sel d'argent, et finalement décomposé par l'acide chlorhydrique.

L'acide chélidonique cristallise en prismes incolores, contenant

soit deux, soit trois molécules d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à 100°, se décomposant sans fondre vers 220° en donnant de l'acide comanique et du pyrone.

Lorsque l'on traite sa solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange des éthers mono et diéthyliques que l'on peut séparer grâce à leur inégale solubilité dans l'alcool L'*éther monoéthylique* $C^7H^3O^6C^2H^5$ est peu soluble dans l'eau et l'éther, soluble à chaud dans l'alcool; il fond à 223°. L'*éther diéthylique* $C^7H^2O^6\ (C^2H^5)^2$ fond à 62°,7; il est très soluble dans l'alcool.

L'acide chélidonique se dissout à froid dans les alcalis en se colorant en jaune; il forme des sels mal définis. Lorsque l'on le chauffe avec les alcalis, il se dédouble d'après l'équation :



$$\underset{\text{Acide chélidonique.}}{C^7H^4O^6} + 3H^2O = \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{2C^2H^2O^4}$$

ACIDE MÉCONIQUE $C^7H^4O^7$

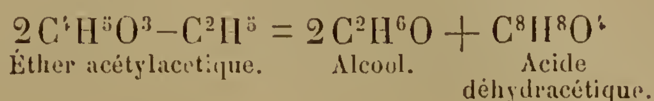
1193. — On rencontre dans l'opium un acide oxychélidonique, l'*acide méconique*, que l'on prépare en saturant une solution aqueuse d'opium avec du marbre pulvérisé, filtrant, ajoutant une solution de chlorure de calcium et concentrant. Le méconate de calcium se dépose. Ce sel, purifié par cristallisations, est transformé en sel de potassium, et celui-ci, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide méconique.

Cet acide cristallise en paillettes micacées renfermant trois molécules d'eau de cristallisation, qu'elles perdent à 100°. Vers 120°, il se décompose, dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu d'acide coménique. Cette décomposition se produit à 100° en présence d'un acide concentré. Il est assez soluble dans l'eau bouillante et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Les solutions aqueuses se colorent en rouge sang par addition de chlorure ferrique, et cette coloration disparaît par les réducteurs et les hypochlorites alcalins. L'acide méconique est tribasique et forme des sels assez solubles dans l'eau.

ACIDE DÉHYDRACÉTIQUE $C^8H^8O^4$.

1194. — Cet acide a été obtenu par Geuther dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'éthyldiacétate de sodium. On l'obtient

plus aisément en faisant passer les vapeurs d'éther acétylacétique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge :

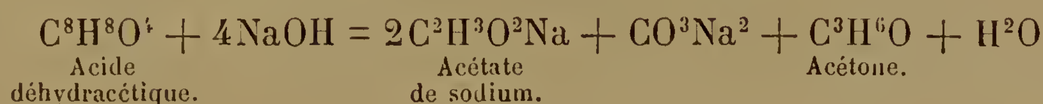


$$2C^4H^5O^3-C^2H^5 = 2C^2H^6O + C^8H^8O^4$$
Éther acétylacétique. Alcool. Acide déhydracétique.

Le produit distillé est purifié par cristallisations.

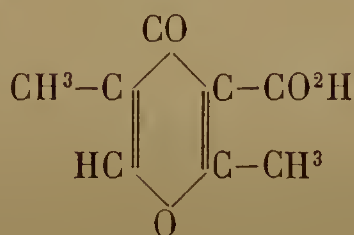
Il forme des tables orthorhombiques fusibles à 109°, bouillant sans décomposition à 269°. Il est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool et l'éther. C'est un acide monobasique ; son *sel de sodium* $C^8H^7O^4Na, 2H^2O$ forme de longues aiguilles solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse est colorée en orangé par le chlorure ferrique.

Les alcalis détruisent à l'ébullition l'acide déhydracétique d'après l'équation :



$$C^8H^8O^4 + 4NaOH = 2C^2H^3O^2Na + CO^3Na^2 + C^3H^6O + H^2O$$
Acide déhydracétique. Acétate de sodium. Acétone.

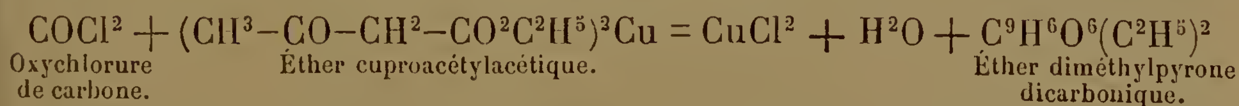
Le mode de formation de l'acide déhydracétique lui attribue la formule de constitution :



ce qui en fait un acide diméthylpyrone carbonique.

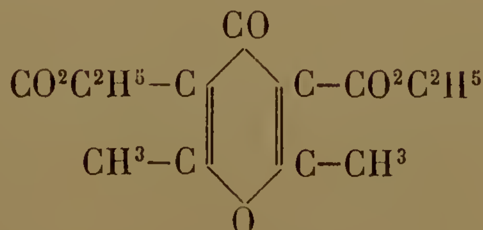
ACIDE DIMÉTHYLPYRONE DICARBONIQUE.

1195. — L'oxychlorure de carbone en solution benzénique réagit sur l'éther cuproacétylacétique à froid d'après l'équation :



$$COCl^2 + (CH^3-CO-CH^2-CO^2C^2H^5)^2Cu = CuCl^2 + H^2O + C^9H^6O^6(C^2H^5)^2$$
Oxychlorure de carbone. Éther cuproacétylacétique. Éther diméthylpyrone dicarbonique.

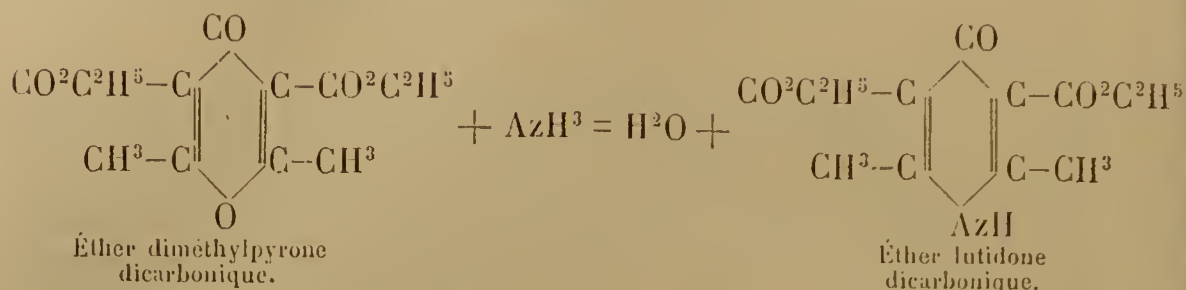
D'après ce mode de formation, ce corps doit avoir pour constitution :



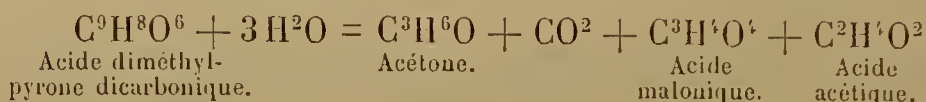
Cet éther fond à 80°, est soluble dans l'acide acétique cristalli-

sable, les acides concentrés, l'alcool, l'éther et la benzine, très peu soluble dans l'eau.

L'ammoniaque le transforme aisément en un dérivé de la pyridine, l'éther lutidone dicarbonique :



L'acide diméthylpyrone dicarbonique ne paraît pas pouvoir être isolé; lorsque l'on chauffe son éther avec de l'eau de baryte, il se décompose d'après l'équation :



THIOPHÈNE.

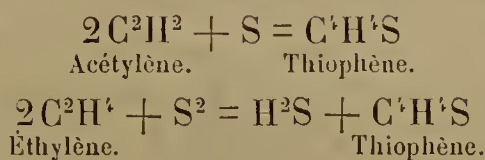
1196. — Il existe une série de corps sulfurés correspondant aux dérivés du furfurane qui se rattachent à un noyau C^4H^4S, que V. Meyer, qui l'a découvert, a désigné sous le nom de *thiophène*. Ce thiophène est plus stable et plus facile à préparer que le furfurane. Il se prête mieux aux réactions d'addition et de substitution ; aussi la série des dérivés du thiophène est-elle beaucoup mieux connue que celle du furfurane, bien que sa découverte soit plus récente.

Le thiophène a été découvert dans les benzines provenant de la houille, dont il ne peut être séparé par fractionnement. Depuis longtemps on avait signalé que ces benzines donnent une magnifique coloration bleue (indophénine) avec l'isatine et l'acide sulfurique, et une coloration verte avec la phénanthrène quinone et l'acide sulfurique, tandis que la benzine dérivée de l'acide benzoïque ne donne pas ces colorations. C'est en cherchant la cause de ces différences que V. Meyer retira le thiophène de la benzine, et voici le procédé le plus avantageux :

On agite 250 litres de benzine avec 25 litres d'acide sulfurique à 66°, jusqu'à ce qu'elle ne donne plus la réaction de l'indophénine. On étend d'eau l'acide qui s'est fortement coloré, on le sature par le carbonate de plomb ; on chauffe pour chasser la petite quantité

de benzine qui peut être dissoute; on évapore, et on soumet le sel de plomb à la distillation sèche avec le quart de son poids de chlorure d'ammonium. Le produit de la distillation est dissous dans 100 fois son volume de pétrole et soumis à un second traitement semblable. Le liquide qui distille est séché sur le chlorure de calcium et rectifié.

La synthèse du thiophène a pu être réalisée de bien des façons différentes : par l'action de l'éthylène ou de l'acétylène sur le soufre fondu :

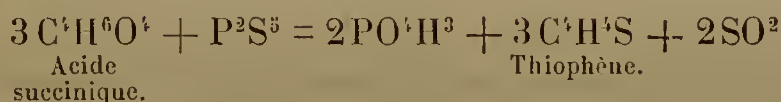


$$\underset{\text{Acétylène.}}{2C^2H^2} + S = \underset{\text{Thiophène.}}{C^4H^4S}$$

$$\underset{\text{Éthylène.}}{2C^2H^4} + S^2 = H^2S + \underset{\text{Thiophène.}}{C^4H^4S}$$

En vertu de cette même réaction, il se produit par l'action du gaz d'éclairage sur la pyrite chauffée au rouge, et c'est vraisemblablement à une action de ce genre qu'est due sa présence dans la benzine.

Le thiophène se produit également quand on fait réagir le pentasulfure de phosphore sur un grand nombre de composés organiques tels que l'aldéhyde, l'éther, l'érythrite, l'acide succinique, l'acide crotonique :



$$\underset{\text{Acide succinique.}}{3C^4H^6O^4} + P^2S^5 = 2PO^4H^3 + \underset{\text{Thiophène.}}{3C^4H^4S} + 2SO^2$$

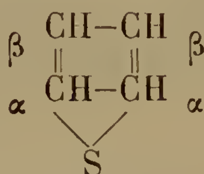
La décomposition de l'acide succinique par le sulfure de phosphore fournit en thiophène environ la moitié du poids de l'acide succinique employé, et ce procédé est assez avantageux pour être employé fréquemment pour la préparation du thiophène.

Le thiophène est un liquide incolore, bouillant à 84°, ayant une saveur brûlante et une odeur caractéristique. Sa densité est 1,062 à 23°. Le thiophène donne des dérivés de substitution avec la plupart des réactifs qui attaquent la benzine ; ainsi le chlore, le brome, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, donnent les composés substitués correspondants, et cela, plus facilement même qu'avec la benzine ; mais tous ces réactifs agissent sur les atomes d'hydrogène fixés au carbone ; le soufre n'est pas attaqué dans ces réactions, sauf dans les réactions oxydantes qui détruisent complètement la molécule. La potasse et les métaux alcalins sont sans action sur le thiophène.

Nous avons indiqué en commençant deux des réactions caractéristiques du thiophène, celle de l'isatine et celle de la phénan-

thrène quinone ; ajoutons-y, pour caractériser ce corps, qu'avec l'acide phénylglyoxylique et l'acide sulfurique il donne une belle coloration rouge. Ces réactions appartiennent du reste à tous les composés contenant le groupe thiophène, et, chose curieuse, à ceux qui renferment le groupement furfurane ou pyrrol.

Le thiophène joue le rôle d'un corps saturé ; ce fait, joint à sa stabilité et à l'absence des réactions propres au soufre dans les composés organiques fait admettre que le soufre fait partie du noyau ; nous pourrons donc lui attribuer la formule



qui s'accorde très bien avec ses diverses synthèses.

L'inspection de cette formule nous montre que les dérivés monosubstitués peuvent exister sous deux formes isomériques ; nous désignerons, par analogie avec le furfurane, sous le nom de composés α ceux où l'atome d'hydrogène substitué est voisin du soufre, et sous le nom de composé β ceux où il est séparé du soufre par un atome de carbone. Cette formule nous montre en outre qu'il existera trois dérivés bisubstitués (par le même élément), deux dérivés trisubstitués, et un seul tétrasubstitué. L'étude des dérivés de substitution du thiophène va venir confirmer cette formule.

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS.

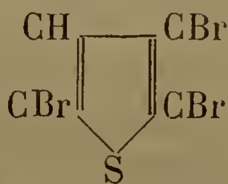
1197. — Le thiophène est attaqué directement par le chlore et le brome, et même par l'iode en présence de l'oxyde de mercure. Cette action est beaucoup plus énergique que celle du chlore ou du brome sur la benzine ; aussi peut-on employer pour cette préparation le thiophène brut, qui est un mélange de benzine et de thiophène. On peut même retirer directement les thiophènes chlorés ou bromés en traitant les benzines du goudron de houille par le chlore ou le brome.

Lorsque l'on traite le thiophène brut refroidi à 0° par un courant de chlore, il se forme à la fois des produits d'addition et de substitution. On fait bouillir le liquide avec la potasse alcoolique, on le lave à l'eau, on le sèche et on le rectifie. On sépare ainsi un *monochlorothiophène* C^4H^3ClS, liquide incolore, bouillant à 130°.

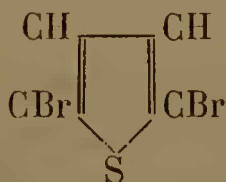
et un *dichlorothiophène* $C^4H^2Cl^2S$, bouillant à 170°. On connaît en outre un *tétrachlorothiophène* C^4Cl^4S qui se produit par l'action du chlore sur le tétrabromothiophène. Celui-ci cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 36°, bouillant à 245°. Tous ces composés donnent, comme le thiophène lui-même, une coloration bleue avec l'isatine et l'acide sulfurique.

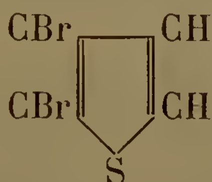
Le thiophène brut, traité à froid par le brome, s'y combine en donnant un mélange des différents thiophènes bromés avec des produits d'addition de ceux-ci. Le produit de la réaction est soumis pendant plusieurs heures à l'ébullition avec la potasse alcoolique, lavé à l'eau, séché et fractionné. On sépare ainsi : le *monobromothiophène* C^4H^3BrS, liquide incolore, bouillant à 149-151° ayant une densité de 1,652 à 23° ; un *dibromothiophène* $C^4H^2Br^2S$, liquide très réfringent, bouillant à 211°, ayant à 23° une densité de 2,147 ; un *tribromothiophène* C^4HBr^3S, qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 29°, bouillant à 259-260°, et enfin un *tétrabromothiophène* C^4Br^4S, qui forme de longues aiguilles blanches fusibles à 112°, bouillant à 326°.

Dans l'action du brome sur le thiophène il ne paraît se former qu'un seul isomère de chacun des dérivés de substitution. La constitution du tribromothiophène seule est connue avec certitude. Quand on le traite par l'acide sulfurique fumant, on obtient un acide *tribromothiophène sulfonique* $C^4Br^3(SO^3H)S$ (ou plutôt son anhydride fusible à 115°), qui, réduit par l'amalgame de sodium, fournit l'acide β thiophène sulfonique. Le tribromothiophène a donc pour constitution :



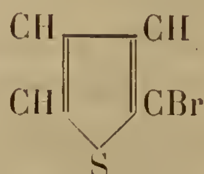
Le dibromothiophène, traité de même fournit également l'acide thiophène β sulfonique. Il s'ensuit que le dibromothiophène doit avoir l'une des deux constitutions suivantes :



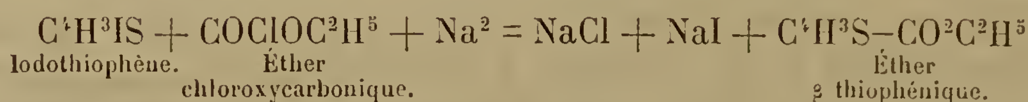


La première est beaucoup plus vraisemblable ; si l'on admet

cette formule, le dérivé monobromé, donnant du bibromothiophène par l'action directe du brome, serait représenté par la formule



L'iode se dissout dans le thiophène brut; si l'on ajoute, en refroidissant, de l'iodure de mercure jusqu'à décoloration, et que l'on fractionne le liquide séparé de l'iodure mercurique, on obtient un mélange de *monoiodothiophène* C^4H^3IS, liquide bouillant à 182°, et de *diiodothiophène* $C^4H^2I^2S$, en cristaux incolores fusibles à 40°,5. Le monoiodothiophène, traité par l'éther chloroxycarbonique et le sodium, donne l'éther β thiophénique :



$$C^4H^3IS + COClOC^2H^5 + Na^2 = NaCl + NaI + C^4H^3S{-}CO^2C^2H^5$$

Iodothiophène. Éther chloroxycarbonique. Éther β thiophénique.

Il s'ensuit que le monoiodothiophène serait un dérivé β.

NITROTHIOPHÈNES.

1198. — L'acide nitrique réagit sur le thiophène avec une grande violence, et en le détruisant complètement. Toutefois, on peut obtenir des dérivés nitrés en faisant passer dans de l'acide nitrique fumant un courant d'air chargé de vapeurs de thiophène. Le liquide laisse bientôt déposer du nitrothiophène insoluble. On étend d'eau, on épuise par l'éther, on agite celui-ci avec de la soude faible, puis avec de l'eau, on le sèche sur le chlorure de calcium, et enfin on le distille dans un courant de vapeur d'eau après avoir chassé l'éther. Le mononitrothiophène distille, tandis que les thiophènes dinitrés cristallisent dans le ballon.

Le *mononitrothiophène* $C^4H^3(AzO^2)S$ forme de grands prismes clinorhombiques, fusibles à 44°, bouillant à 224°, ayant l'odeur de la nitrobenzine, se décomposant rapidement à la lumière. Il est insoluble dans l'eau et les alcalis, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

Les réducteurs détruisent le nitrothiophène; on arrive cependant à le convertir en amine en le dissolvant dans 50 parties d'alcool saturé de gaz chlorhydrique et ajoutant peu à peu 2 parties d'étain en grenaille. Il se sépare un chlorostannate

$(C^4H^3SAzH^2,HCl)^2SnCl^4$ que l'on purifie en le lavant à l'alcool et l'éther. Ce corps, dissous dans l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré, fournit le *chlorhydrate d'amidothiophène* $C^4H^3SAzH^2,HCl$ qui cristallise en aiguilles blanches hygroscopiques. Celui-ci s'unit avec les corps diazoïques en donnant des matières colorantes, comme les amines aromatiques. Lorsque l'on le traite par les alcalis, on ne peut en précipiter l'amidothiophène, qui paraît très altérable.

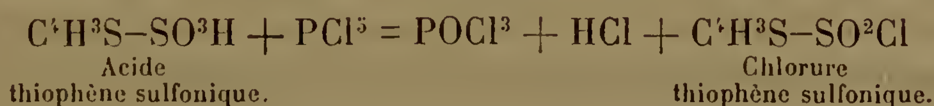
Le *dinitrothiophène*, qui reste dans le ballon lorsque l'on a chassé le dérivé mononitré par un courant de vapeur d'eau, purifié par cristallisations dans l'alcool, se sépare en deux isomères : le premier cristallise en lamelles jaunes fusibles à 52° ; le second en aiguilles jaunes fusibles à 75°. Le premier distille sans décomposition vers 290° ; le second se décompose avant de bouillir, mais il se convertit en son isomère fusible à 52°, quand on le maintient longtemps à 100°.

ACIDES THIOPHÈNE SULFONIQUES.

1199. — L'acide *thiophène sulfonique* s'obtient aisément par dissolution du thiophène dans l'acide sulfurique. Cette réaction se produit si facilement qu'elle permet d'isoler le thiophène mélangé de matières étrangères, et c'est elle qui nous a permis de le retirer de la benzine brute.

L'acide libre se prépare en décomposant son sel de plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporant la solution. C'est une masse cristalline, déliquescente, se décomposant quand on la chauffe en régénérant le thiophène. Son *sel de sodium* $C^4H^3S\text{-}SO^3Na,H^2O$ forme de belles lamelles brillantes ; *celui de baryum* $(C^4H^3S\,SO^3)^2Ba,3H^2O$ est très soluble dans l'eau. L'*éther éthylique* $C^4H^3S\,SO^3C^2H^5$ est un liquide huileux se décomposant quand on le chauffe.

Le perchlorure de phosphore réagit à froid sur l'acide thiophène sulfonique :

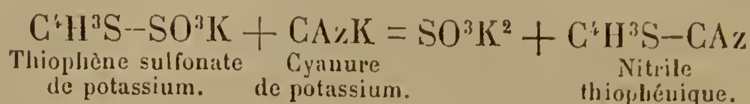


$$\underset{\text{Acide thiophène sulfonique.}}{C^4H^3S-SO^3H} + PCl^5 = POCl^3 + HCl + \underset{\text{Chlorure thiophène sulfonique.}}{C^4H^3S-SO^2Cl}$$

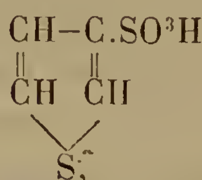
Le *chlorure* formé est un liquide huileux, distillant en se décomposant partiellement au-dessus de 200°. L'ammoniaque le décompose en donnant la *thiophène sulfamide* $C^4H^3S\text{-}SO^2AzH^2$, peu

soluble dans l'eau bouillante et l'alcool, et qui cristallise en lamelles blanches fusibles à 141°.

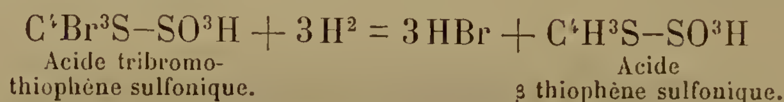
Lorsque l'on chauffe l'acide thiophène sulfonique ou un de ses sels avec le cyanure de potassium, on obtient le nitrile thiophénique :



L'action de l'acide sulfurique sur le thiophène ne donne naissance qu'à un seul dérivé monosulfoné ; mais on peut obtenir l'acide *thiophène* β *sulfonique :*



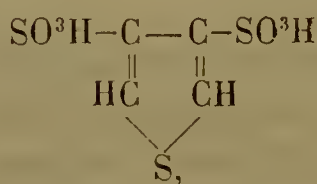
en réduisant par l'amalgame de sodium une solution alcoolique d'acide tribromothiophène sulfonique :



Cet acide forme, comme son isomère, une masse cristalline déliquescente, donnant du thiophène quand on le chauffe avec l'eau. Le *sel de baryum* $(C^4H^3S\text{-}SO^3)^2Ba$ forme des prismes blancs assez solubles.

Le perchlorure de phosphore le convertit de même en un *chlorure* $C^4H^3S\text{-}SO^2Cl$ qui se dépose de sa solution éthérée en grandes lames fusibles à 43°, donnant par l'action de l'ammoniaque une amide $C^4H^3S\text{-}SO^2AzH^2$ fusible à 148°.

Le dibromothiophène (αα) se dissout dans l'acide sulfurique fumant ; le liquide se colore en bleu, puis laisse déposer par addition d'eau des lamelles incolores qui constituent l'*anhydride* αα *dibromothiophène* ββ *disulfonique* $C^4Br^2S(SO^2)^2O$. Ce corps se décompose sans fondre vers 200° ; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans la benzine et l'alcool. Les alcalis le convertissent en sels de l'acide disulfonique, mais cet acide lui-même ne peut être isolé. Lorsque l'on traite une solution alcoolique de cet anhydride par l'amalgame de sodium, on obtient l'acide *thiophène* ββ *disulfonique :*

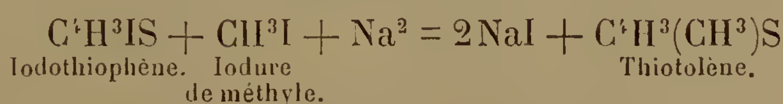


qui forme une masse cristalline déliquescente. Son *sel de baryum* $C^4H^2S(SO^3)^2Ba, 2\frac{1}{2}H^2O$ cristallise en lamelles peu solubles dans l'eau bouillante. Son *chlorure* $C^4H^2S\text{-}(SO^2Cl)^2$ forme des lames fusibles à 148°, facilement solubles dans l'éther.

THIOTOLÈNE.

1200. — Les homologues du thiophène se rencontrent dans le goudron de houille avec le thiophène lui-même; leurs points d'ébullition suivent à peu près ceux des homologues de la benzine; aussi on parvient à retirer du toluène brut, en lui appliquant la méthode qui a servi à isoler le thiophène, un méthylthiophène ou *thiotolène* $C^4H^3(CH^3)S$. Ce composé est difficile à séparer complètement du toluène; on y arrive en le transformant en dérivés iodés au moyen de l'iode et de l'oxyde mercurique, puis en réduisant ceux-ci au moyen de l'alcool et du sodium.

Le monoiodothiophène, mélangé d'iodure de méthyle et traité par le sodium fournit le même thiotolène :



$$C^4H^3IS + CH^3I + Na^2 = 2NaI + C^4H^3(CH^3)S$$

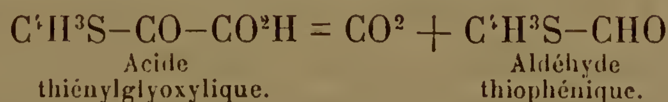
Iodothiophène. Iodure de méthyle. Thiotolène.

Enfin, on l'obtient également par l'action du trisulfure de phosphore sur l'acide lévulique.

C'est un liquide incolore, bouillant à 111°, donnant les mêmes réactions colorées que le thiophène lui-même. Traité par les agents de substitution, il présente des réactions analogues. Son dérivé tribromé $C^4(CH^3)Br^3S$ fond à 74°. On connaît un isomère de ce corps, le *méthylthiophène*, qui se forme par l'action du sulfure de phosphore sur l'acide pyrotartrique. Il ressemble par ses propriétés générales à son isomère, mais son dérivé tribromé fond à 86°.

ACIDES THIOPHÉNIQUES $C^4H^3S—CO^2H$.

1201. — L'*aldéhyde thiophénique* $C^4H^3S—CHO$ se forme quand on distille par petites portions dans un courant de gaz carbonique l'acide thiénylglyoxylique :



$$C^4H^3S-CO-CO^2H = CO^2 + C^4H^3S-CHO$$

Acide thiénylglyoxylique. Aldéhyde thiophénique.

Cette aldéhyde est un liquide huileux jaunâtre, présentant les propriétés générales des aldéhydes, s'oxydant à l'air pour fournir

l'acide thiophénique fusible à 126°. Elle s'unit à la phénylhydrazine en donnant le composé $C^4H^3S-CH=Az^2H-C^6H^5$ fusible à 119°.

Traitée par la potasse à froid elle fournit l'*alcool thiophénique :*



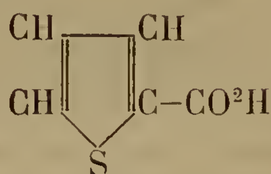
$$2C^4H^3S-CHO + KOH = C^4H^3S-CH^2OH + C^4H^3S-CO^2K$$

Aldéhyde thiophénique. — Alcool thiophénique. — Thiophénate de potassium.

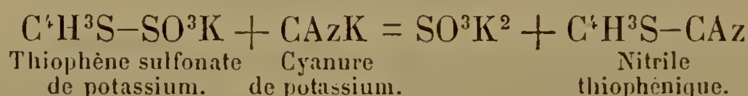
Celui-ci est un liquide bouillant à 207°, donnant un chlorure bouillant à 175° en se décomposant partiellement.

Les deux acides thiophéniques prévus par la théorie sont connus.

L'*acide α thiophénique :*



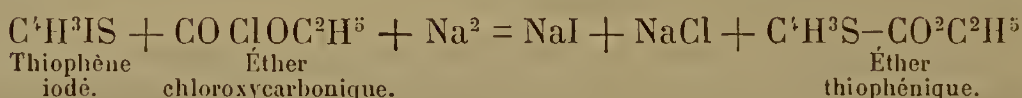
se produit par hydratation de son nitrile, obtenu lui-même en traitant le thiophène α sulfonate de potassium, par le cyanure ou le ferrocyanure de potassium :



$$C^4H^3S-SO^3K + CAzK = SO^3K^2 + C^4H^3S-CAz$$

Thiophène sulfonate de potassium. — Cyanure de potassium. — Nitrile thiophénique.

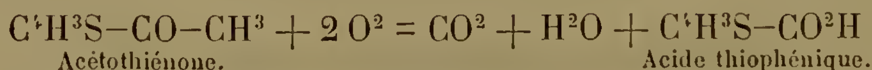
Il se forme également par l'action du sodium sur un mélange de thiophène iodé et d'éther chloroxycarbonique :



$$C^4H^3IS + CO\,ClOC^2H^5 + Na^2 = NaI + NaCl + C^4H^3S-CO^2C^2H^5$$

Thiophène iodé. — Éther chloroxycarbonique. — Éther thiophénique.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 126°,5, bouillant à 260°. Son nitrile bout à 200°. L'amide correspondante fond à 177-178°. Ce même acide peut être obtenu par oxydation de l'acétothiénone ou de la propiothiénone, qui donne un rendement plus élevé :



$$C^4H^3S-CO-CH^3 + 2\,O^2 = CO^2 + H^2O + C^4H^3S-CO^2H$$

Acétothiénone. — Acide thiophénique.

Lorsque l'on chauffe son sel de sodium avec de l'amalgame de sodium, il fixe de l'hydrogène et se convertit en *acide tétrahydrothiophène carbonique* $C^4H^7S-CO^2H$, qui cristallise en lames incolores, fusibles à 51°, volatiles avec la vapeur d'eau. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther; il réduit facilement le nitrate d'argent ammoniacal.

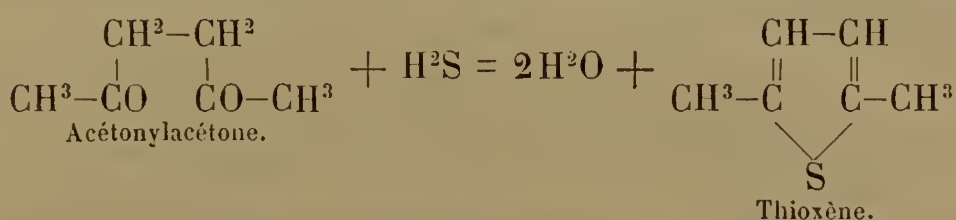
L'*acide β thiophénique* se forme dans l'oxydation du thiotolène du goudron de houille par le permanganate de potassium en

solution alcaline. Cet acide cristallise en fines aiguilles blanches fusibles à 136°, volatiles avec la vapeur d'eau.

THIOXÈNES $C^4H^2S-(CH^3)^2$.

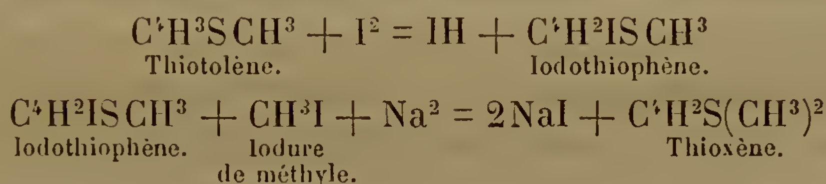
1202. — Le xylène du goudron de houille renferme un diméthylthiophène ou *thioxène*, que l'on peut isoler en suivant la méthode indiquée pour l'extraction et la purification du thiotolène, c'est-à-dire en épuisant le xylène brut par l'acide sulfurique, puis traitant le thioxène brut par l'iode et l'oxyde de mercure.

Paal a obtenu le même thioxène en chauffant l'acétonylacétone avec du pentasulfure de phosphore ou de l'hydrogène sulfuré :



C'est un liquide incolore, bouillant à 136°. L'acide chromique le convertit d'abord en acide méthyl thiophénique, puis en acide thiophène dicarbonique.

On connaît un autre thioxène obtenu en faisant réagir sur le β thiotolène l'iode, puis l'iodure de méthyle et le sodium

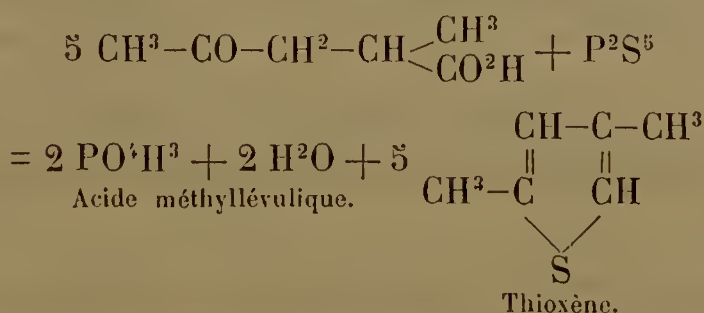


$$C^4H^3SCH^3 + I^2 = IH + C^4H^2ISCH^3$$
Thiotolène. Iodothiophène.

$$C^4H^2ISCH^3 + CH^3I + Na^2 = 2NaI + C^4H^2S(CH^3)^2$$
Iodothiophène. Iodure de méthyle. Thioxène.

Celui-ci est un liquide incolore, bouillant à 138-140° ; sa densité à 21° est 0,9777. Par oxydation il se détruit entièrement sans donner d'acide thiophène dicarbonique.

Le troisième *thioxène* s'obtient en chauffant l'acide α méthyllévulique avec du persulfure de phosphore :



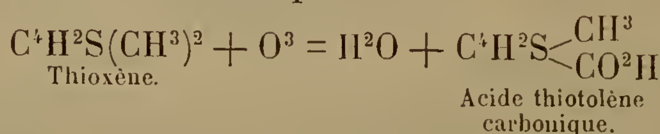
Il bout à 137-138°. Oxydé par le permanganate de potassium, il donne un mélange d'acides thiophènes mono et dicarboniques.

Enfin on connaît un isomère des thioxènes, l'*éthylthiophène*,

qui prend naissance en vertu d'une réaction semblable, lorsque l'on traite l'iodothiophène par l'iodure d'éthyle et le sodium. C'est un liquide incolore, bouillant à 132-134°; sa densité à 24° est 0,990. Le permanganate de potassium l'oxyde en solution alcaline et le convertit en acide thiophénique et acide thiénylglyoxylique.

ACIDE THIOTOLÈNE CARBONIQUE $C^2H^4S{<}^{CH^3}_{CO^2H}$

1203. — Lorsque l'on traite le thioxène du goudron de houille par le permanganate de potassium en solution alcaline, on obtient en petite quantité un acide α *thiotolène carbonique*, en même temps que l'acide α dicarbonique :



$$C^4H^2S(CH^3)^2 + O^3 = H^2O + C^4H^2S{<}^{CH^3}_{CO^2H}$$

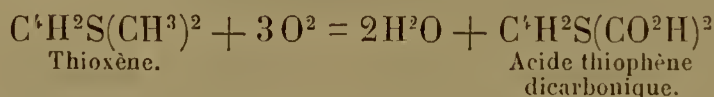
Thioxène. — Acide thiotolène carbonique.

Celui-ci cristallise en lamelles nacrées fusibles à 142°. Son *sel d'argent* forme de petits cristaux blancs, insolubles dans l'eau froide.

Le second thioxène ne fournit pas d'acide par oxydation, mais se dédouble complètement.

Le métathioxène, oxydé par le permanganate en solution alcaline, se transforme en acide *thiotolène métacarbonique*, qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 118-119°, sublimables sans altération, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther. Son *sel d'argent* est anhydre; le sel de calcium $(C^6H^5SO^2)^2Ca, 5H^2O$ forme des lamelles nacrées.

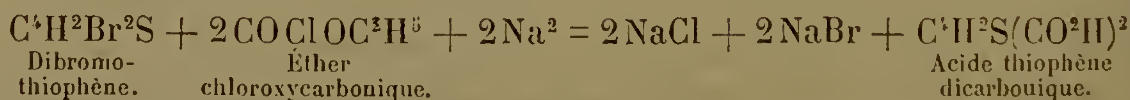
On ne connaît également qu'un seul des acides *thiophène dicarboniques* prévus par la théorie; il prend naissance dans l'oxydation plus profonde du thioxène du goudron de houille :



$$C^4H^2S(CH^3)^2 + 3O^2 = 2H^2O + C^4H^2S(CO^2H)^2$$

Thioxène. — Acide thiophène dicarbonique.

Ce même acide se produit lorsque l'on chauffe avec l'amalgame de sodium un mélange de dibromothiophène et d'éther chloroxycarbonique :



$$C^4H^2Br^2S + 2COClOC^2H^5 + 2Na^2 = 2NaCl + 2NaBr + C^4H^2S(CO^2H)^2$$

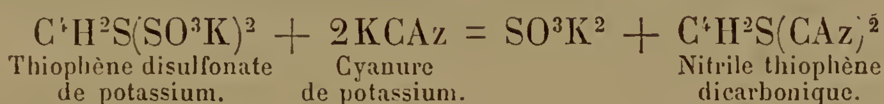
Dibromothiophène. — Éther chloroxycarbonique. — Acide thiophène dicarbonique.

Cet acide se sublime vers 350° sans fondre préalablement; il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau, ce qui permet de le séparer

de l'acide monocarboné qui prend naissance en même temps. L'acide thiophène dicarbonique est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'éther. Son *sel de baryum* $C^4H^2S(CO^2)^2Ba,H^2O$ cristallise mal ; il est peu soluble dans l'eau froide. Le *sel d'argent* $C^4H^2S(CO^2Ag)^2$ forme des flocons insolubles dans l'eau. L'*éther diméthylique* $C^4H^2S(CO^2CH^3)^2$ cristallise en prismes fusibles à 145°.

Le perchlorure de phosphore le convertit en un *chlorure* $C^4H^2S(COCl)^2$, qui se dépose en aiguilles fusibles vers 100°, donnant avec l'ammoniaque aqueuse une *amide* fusible à 135°.

Le *nitrile* de cet acide $C^4H^2S(CAz)^2$ prend naissance par distillation sèche du thiophène disulfonate de potassium avec le cyanure de potassium :



$$C^4H^2S(SO^3K)^2 + 2KCAz = SO^3K^2 + C^4H^2S(CAz)^2$$

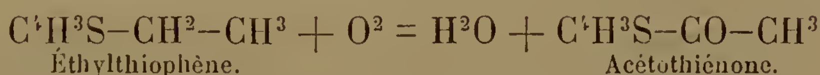
Thiophène disulfonate de potassium. — Cyanure de potassium. — Nitrile thiophène dicarbonique.

Il cristallise en prismes incolores et inodores, fusibles à 92°,5.

L'oxydation du métathioxène fournit un acide *thiophène métadicarbonique*, se décomposant à 280° sans fusion, mais en se sublimant partiellement. Son *sel d'argent* est un précipité blanc, amorphe. Son *éther méthylique* cristallise en lamelles fusibles à 120-121°.

ACÉTOTHIÉNONE $C^4H^3S—CO—CH^3$.

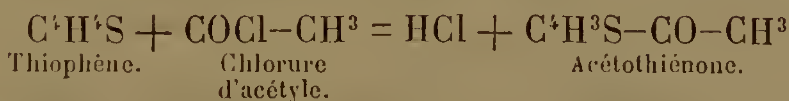
1204. — L'oxydation ménagée de l'éthylthiophène fournit une acétone qui est l'*acétothiénone* :



$$C^4H^3S-CH^2-CH^3 + O^2 = H^2O + C^4H^3S-CO-CH^3$$

Éthylthiophène. — Acétothiénone.

Ce même composé s'obtient plus aisément lorsque l'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur le thiophène dilué dans l'éther de pétrole en présence de chlorure d'aluminium :

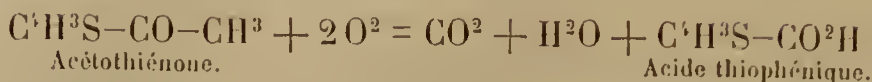


$$C^4H^4S + COCl-CH^3 = HCl + C^4H^3S-CO-CH^3$$

Thiophène. — Chlorure d'acétyle. — Acétothiénone.

C'est un liquide incolore, bouillant à 213°,5. Sa densité à 24° est 1,167. Avec l'isatine et l'acide sulfurique, il donne une coloration bleue, comme le thiophène lui-même. Son oxydation fournit d'abord l'acide thiophène glyoxylique, puis l'acide thio-

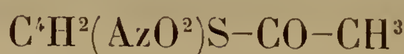
phénique, et cette réaction constitue le moyen le plus simple de se procurer ce dernier corps :



$$C^4H^3S{-}CO{-}CH^3 + 2O^2 = CO^2 + H^2O + C^4H^3S{-}CO^2H$$

Acétothiénone. Acide thiophénique.

Lorsque l'on le traite à l'ébullition par un courant de chlore, il se forme un dérivé monochloré C^6H^5ClSO, qui renferme le chlore dans le groupe CH^3, car les agents d'oxydation le transforment également en acide thiophénique, et non en un acide chloré. La *chloracétothiénone* forme des prismes brillants, fusibles à 47°, bouillant sans décomposition à 259°. L'acide azotique le convertit en dérivés nitrés. La *mononitroacétothiénone*



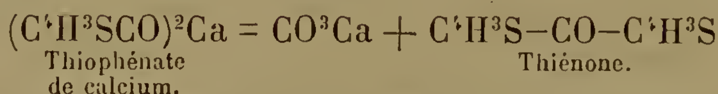
$$C^4H^2(AzO^2)S{-}CO{-}CH^3$$

se présente sous deux modifications isomériques, dont l'une fond à 86° et l'autre à 122°.

L'acétothiénone, renfermant un carbonyle CO, s'unit avec l'hydroxylamine et avec la phénylhydrazine avec élimination d'eau. La *thiénylméthylacétoxime* $C^4H^3SC(AzOH)CH^3$ fond à 110°, la *phénylhydrazineacétothiénone* $C^4H^3SC(Az^2HC^6H^5)CH^3$ fond à 96°.

Le chlorure de benzoyle réagit de même sur le thiophène en présence de chlorure d'aluminium en donnant le *phénylthiényl carbonyle* $C^6H^5{-}CO{-}C^4H^3S$, qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 55°, bouillant à 300°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.

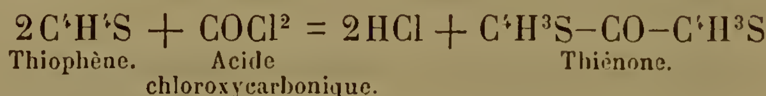
On connaît une autre acétone dérivée du thiophène ; c'est la *thiénone* $C^4H^3S{-}CO{-}C^4H^3S$, qui se forme par distillation sèche de l'acide β thiophénique :



$$(C^4H^3SCO)^2Ca = CO^3Ca + C^4H^3S{-}CO{-}C^4H^3S$$

Thiophénate de calcium. Thiénone.

ou par l'action du gaz chloroxycarbonique sur le thiophène en présence de chlorure d'aluminium :



$$2C^4H^4S + COCl^2 = 2HCl + C^4H^3S{-}CO{-}C^4H^3S$$

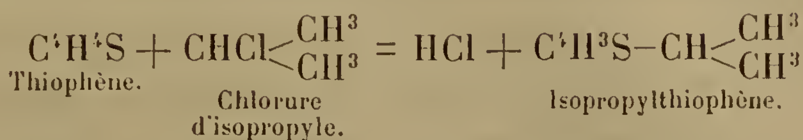
Thiophène. Acide chloroxycarbonique. Thiénone.

La thiénone cristallise en aiguilles fusibles à 87°, bouillant à 326°. Elle donne un dérivé phénylhydrazinique, fondant à 137°.

HOMOLOGUES DU THIOPHÈNE.

1205. — Les homologues du thiophène prennent naissance par

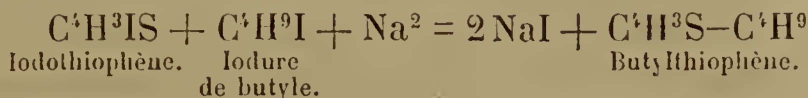
l'action des chlorures alcooliques sur le thiophène en présence de chlorure d'aluminium :



$$C^4H^4S + CHCl{<}^{CH^3}_{CH^3} = HCl + C^4H^3S{-}CH{<}^{CH^3}_{CH^3}$$

Thiophène. Chlorure d'isopropyle. Isopropylthiophène.

ainsi que par l'action du sodium sur un mélange d'iodure alcoolique et de thiophène iodé :



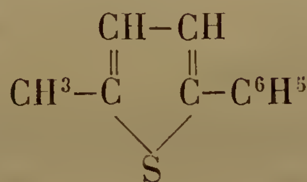
$$C^4H^3IS + C^4H^9I + Na^2 = 2NaI + C^4H^3S{-}C^4H^9$$

Iodothiophène. Iodure de butyle. Butylthiophène.

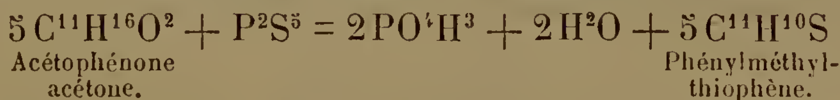
Enfin un certain nombre de ces corps se rencontrent dans le goudron de houille à côté du thiophène lui-même, et peuvent en être retirés pas un traitement analogue.

Le *propylthiophène* est liquide et bout à 157°,5. Sa densité à 16° est 0,974. L'*isopropylthiophène* bout à 153°. Sa densité à 16° est 0,9695. Le *butylthiophène* bout à 181°, sa densité à 19° est 0,957. Tous ces composés ont des réactions semblables à celle du thiotolène.

On connaît également des composés où un ou plusieurs atomes d'hydrogène du thiophène sont remplacés par des noyaux aromatiques. Tel est le *phénylméthylthiophène :*



qui prend naissance lorsque l'on chauffe à 120-130° de l'acétophénone acétone avec du persulfure de phosphore :

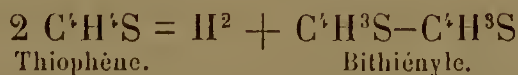


$$5C^{11}H^{16}O^2 + P^2S^5 = 2PO^4H^3 + 2H^2O + 5C^{11}H^{10}S$$

Acétophénone acétone. Phénylméthylthiophène.

Ce composé, facilement volatil avec la vapeur d'eau, fond à 50° et bout à 270 ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et l'éther de pétrole.

Lorsque l'on fait passer les vapeurs de thiophène dans un tube chauffé au rouge sombre, on obtient du *bithiényle* $(C^4H^3S)^2$, correspondant au biphényle :



$$2\,C^4H^4S = H^2 + C^4H^3S{-}C^4H^3S$$

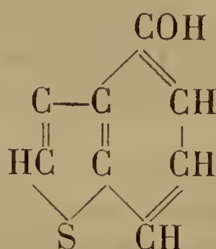
Thiophène. Bithiényle.

celui-ci cristallise en lamelles incolores, fusibles à 83°, bouillant à 266°.

THIONAPHTÈNE ET THIOPHTÈNE.

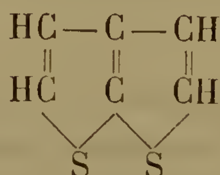
1206. — On ne connaît pas la combinaison du thiophène correspondant à la naphtaline, mais on connaît le naphtol correspondant, ou oxythionaphtène. On l'obtient en chauffant à 135° un mélange d'aldéhyde thiophénique avec du succinate de sodium et de l'anhydride acétique pendant six heures. On reprend le produit par la soude diluée et chaude, on épuise la solution alcaline par l'éther, et enfin on la précipite par l'acide carbonique.

L'*oxythionaphtène*



cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 72°, sublimables sans décomposition, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Ce corps présente encore les réactions colorées du thiophène avec l'isatine et la phénanthrène quinone ; mais il présente aussi les réactions colorées de l'α naphtol. Il s'unit, comme celui-ci, aux corps diazoïques en donnant des matières colorantes jaunes ou orangées.

Dans le thionaphtène, un seul des noyaux aromatiques est remplacé par un groupe thiophénique; mais on connaît aussi un composé où les deux groupes aromatiques de la naphtaline sont remplacés par deux groupes thiophéniques. C'est ce corps que Biedermann a désigné sous le nom de *thiophtène :*

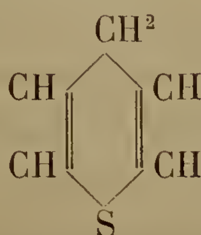


Il se forme lorsque l'on distille l'acide citrique avec un excès de trisulfure de phosphore. Le produit distillé est additionné de soude et traité par un courant de vapeur d'eau; enfin on sèche et on rectifie l'huile qui distille. Le thiopthène est un liquide ne cristallisant pas à —10, bouillant vers 225°. Il s'unit avec l'acide picrique en donnant des aiguilles orangées $C^6H^4S^2,C^6H^3O(AzO^2)^3$, fusibles à 133°.

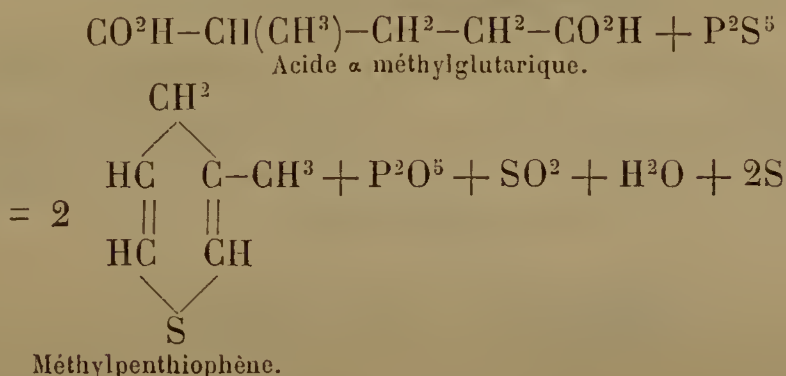
Le brome réagit à froid sur le thiophtène en donnant un dérivé tétrabromé $C^6Br^4S^2$ qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 172°.

PENTHIOPHÈNE.

1207. — Enfin on connaît d'autres noyaux renfermant du soufre. Tel est celui du penthiophène :



Krekeler a pu obtenir le β méthylpenthiophène en chauffant l'α méthylglutarate de sodium avec du sulfure de phosphore :



C'est un liquide incolore, très réfringent, bouillant vers 134°. Sa densité à 19° est 0,9938. Les oxydants le détruisent entièrement sans donner d'acide correspondant. Le chlorure d'acétyle, en présence de chlorure d'aluminium, le convertit en *méthylacétopenthiénone* $C^5H^4S(CH^3)(COCH^3)$, liquide huileux bouillant à 233-235°.

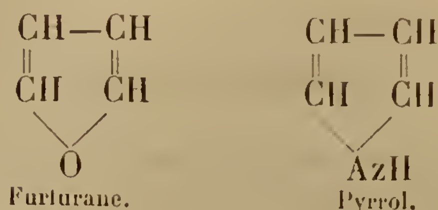
GROUPE DU PYRROL.

Les composés de furfurane se transforment aisément en d'autres corps qui en diffèrent par remplacement d'un atome d'oxygène par un groupe AzH. Ainsi le pyromucate d'ammonium fournit du pyrrol par distillation sèche :



Cette transformation facile des composés du furfurane en composés du pyrrol est en rapport avec l'analogie des formules de

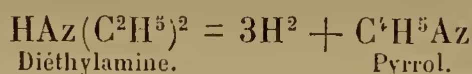
constitution de ces deux corps, constitution fondée pour le pyrrol sur de nombreuses synthèses de ses dérivés :



On voit quelle étroite analogie réunit le furfurane, le thiophène et le pyrrol ; or ces composés présentent les plus grandes ressemblances dans leurs modes de synthèses, leurs réactions chimiques et aussi leurs réactions colorées ; ainsi tous ces composés donnent des réactions analogues quand on les traite par l'isatine ou la phénanthrène quinone en présence d'acide sulfurique.

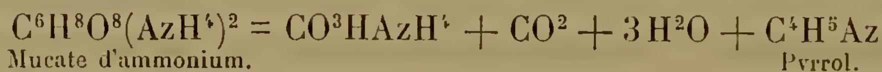
PYRROL C^4H^5Az.

1208. — Le pyrrol a été découvert par Runge dans les produits de distillation sèche des os ou des matières animales. Il se produit également dans la décomposition par la chaleur de la diéthylamine ou de la méthylallylamine :



$$\underset{\text{Diéthylamine.}}{HAz(C^2H^5)^2} = 3H^2 + \underset{\text{Pyrrol.}}{C^4H^5Az}$$

On l'obtient en grande quantité par la distillation sèche du mucate ou du saccharate d'ammonium (Schwanert) :

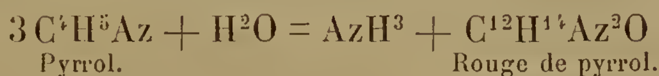


$$\underset{\text{Mucate d'ammonium.}}{C^6H^8O^8(AzH^4)^2} = CO^3HAzH^4 + CO^2 + 3H^2O + \underset{\text{Pyrrol.}}{C^4H^5Az}$$

Pour utiliser cette réaction par la préparation de ce corps, on chauffe le mucate à 180–200° avec la glycérine. Le produit distillé est séché sur la potasse solide, puis rectifié à plusieurs reprises.

On peut retirer le pyrrol de l'huile animale de Dippel de la façon suivante. On fractionne ces huiles, et on chauffe au réfrigérant à reflux la portion bouillant à 100–150° avec un excès de potasse caustique solide jusqu'à ce que celle-ci soit complètement fondue. Le pyrrol se combine avec la potasse, tandis que les hydrocarbures et les bases pyridiques restent inaltérées. Après refroidissement, on les décante, on pulvérise la combinaison potassique et on l'épuise par l'éther. Enfin on la dissout dans l'eau et on la distille ; le pyrrol passe avec l'eau ; on le décante, on le sèche et on le rectifie.

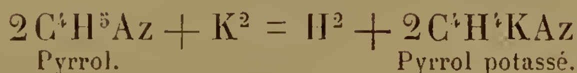
Le pyrrol est un liquide incolore, bouillant à 126° sous une pression de $0^m,746$; sa densité à 12° est 0,9752. Il est peu soluble dans l'eau, surtout en présence des alcalis ou des sels neutres, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les acides dilués ne le dissolvent que difficilement, et sans donner de sels, mais ils le transforment, lentement à froid, rapidement à chaud, en une matière colorante rouge, le *rouge de pyrrol :*



$$\underset{\text{Pyrrol.}}{3\,C^4H^5Az} + H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Rouge de pyrrol.}}{C^{12}H^{14}Az^2O}$$

insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, un peu soluble dans l'alcool.

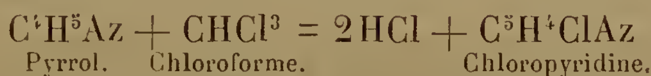
Le sodium et la soude sont sans action sur le pyrrol ; au contraire, le potassium et la potasse s'y dissolvent en donnant le *pyrrol potassé :*



$$\underset{\text{Pyrrol.}}{2\,C^4H^5Az} + K^2 = H^2 + \underset{\text{Pyrrol potassé.}}{2\,C^4H^4KAz}$$

facilement décomposé par l'eau.

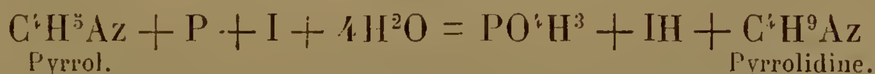
Chauffé avec du chloroforme et de la potasse, le pyrrol se convertit en chloropyridine (Ciamician).



$$\underset{\text{Pyrrol.}}{C^4H^5Az} + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} = 2\,HCl + \underset{\text{Chloropyridine.}}{C^5H^4ClAz}$$

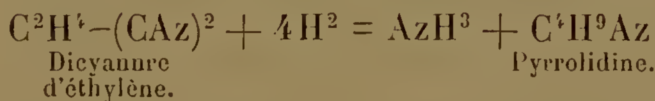
PYRROLIDINE C^4H^9Az.

1209. — Le pyrrol est un corps neutre, incapable de former des combinaisons stables avec les acides ou les bases ; mais on obtient une base énergique, la *pyrrolidine*, en faisant agir sur le pyrrol l'iode et le phosphore rouge :



$$\underset{\text{Pyrrol.}}{C^4H^5Az} + P + I + 4\,H^2O = PO^4H^3 + IH + \underset{\text{Pyrrolidine.}}{C^4H^9Az}$$

Ce même composé prend naissance par réduction du dicyanure d'éthylène au moyen du sodium et de l'alcool :



$$\underset{\text{Dicyanure d'éthylène.}}{C^2H^4\text{–}(CAz)^2} + 4\,H^2 = AzH^3 + \underset{\text{Pyrrolidine.}}{C^4H^9Az}$$

Ce composé est un liquide incolore, bouillant à 85-88°. Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son *chloroplatinate* $(C^4H^9AzHCl)^2\,PtCl^4$, forme des cristaux orangés, assez solubles dans l'eau.

La pyrrolidine est une base secondaire qui s'unit avec l'iodure

de méthyle pour former un iodométhylate que la potasse décompose avec formation d'une *méthylpyrrolidine :*

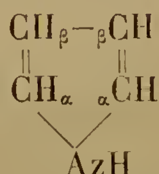


$C^4H^8{-}AzCH^3$

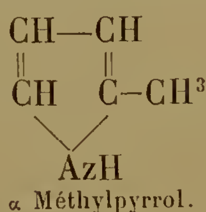
bouillant à 83°. Celle-ci peut à son tour fixer une molécule d'iodure de méthyle en donnant un iodure d'ammonium quaternaire $C^4H^8Az(CH^3)^2I$. La potasse caustique décompose cet iodure; il distille une base présentant la composition d'une diméthylpyrrolidine, mais dans laquelle le noyau pyrrolique est rompu.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU PYRROL.

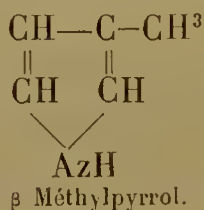
1210. — Nous avons admis pour le pyrrol la formule de structure suivante :



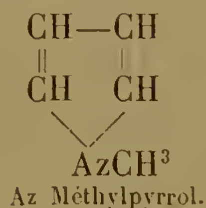
qui rappelle l'analogie entre ce corps, le thiophène et le furfurane. Nous avons désigné les atomes d'hydrogène comme dans ces deux séries; il est facile de voir que les cas d'isomérie seront les mêmes; mais, en plus, dans le pyrrol, l'atome d'hydrogène du groupe AzH peut être substitué. Pour exprimer cette nouvelle classe d'isomères, on fait précéder le nom du corps substituant du symbole Az. Ainsi les trois méthylpyrrols prévus par la théorie seront désignés de la façon suivante (Denstedt) :



α Méthylpyrrol.



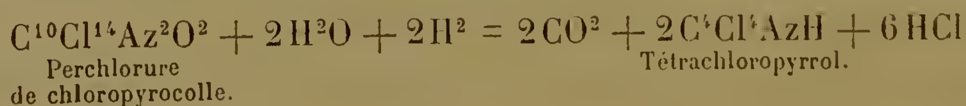
β Méthylpyrrol.



Az Méthylpyrrol.

Le pyrrol ne donne que très difficilement des produits de substitution directe; toutefois, en présence des alcalis, le brome, le chlore et l'iode donnent naissance à des produits tétrasubstitués. que l'on obtient plus facilement par voie indirecte.

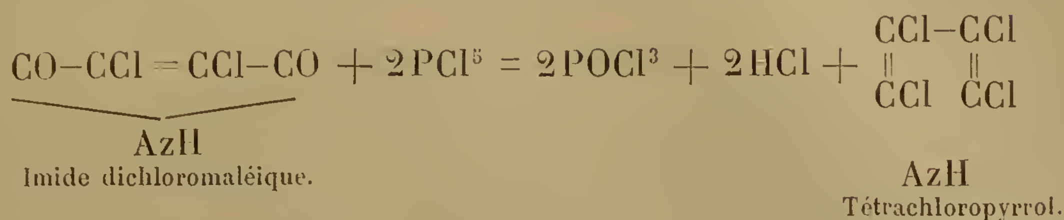
Le *tétrachloropyrrol* prend naissance lorsque l'on traite le perchlorure de pyrocolle perchloré (obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le pyrocolle), par le zinc et l'acide acétique :



$$C^{10}Cl^{14}Az^2O^2 + 2H^2O + 2H^2 = 2CO^2 + 2C^4Cl^4AzH + 6HCl$$

Perchlorure de chloropyrocolle. — Tétrachloropyrrol.

Le même composé se produit quand on chauffe l'imide dichloromaléique avec du perchlorure de phosphore :



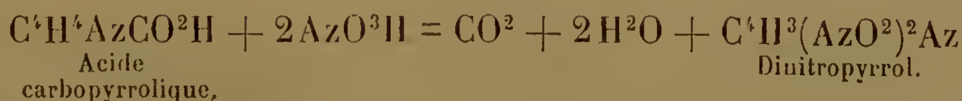
Le tétrachloropyrrol est peu stable; il fond à 110° en se décomposant; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Abandonné à l'air humide, il se convertit en une matière noire.

Le *tétra-iodopyrrol* C^4HI^4Az se produit en petite quantité quand on traite une solution alcaline de pyrrol par l'iode ; on l'obtient plus aisément par double décomposition au moyen du tétrachloropyrrol et de l'iodure de potassium.

Ce corps cristallise en prismes qui se décomposent à 140-150° sans fondre; il est insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans l'alcool bouillant. Sa solution alcoolique donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc qui noircit immédiatement, et avec le chlorure mercurique une coloration verte. Il se dissout dans la potasse en donnant un dérivé potassé, cristallisable, soluble dans l'eau. Le tétra-iodopyrrol est un antiseptique puissant; il est employé comme tel en chirurgie sous le nom d'*iodol.*

Lorsque l'on traite par un excès d'acide azotique fumant le pyrrylméthylcarbonyle, l'acide azotique agit à la fois comme agent d'oxydation et de nitration, et l'on obtient du *dinitropyrrol* $C^4H^2(AzO^2)^2AzH$. Ce corps fond à 152° et se décompose à une température plus élevée; il cristallise en beaux prismes jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, peu solubles dans la benzine. Il est doué de propriétés acides très prononcées; ainsi, il décompose le carbonate de baryum en donnant un sel $[C^4H^2(AzO^2)^2Az]^2Ba$, qui cristallise en aiguilles jaunes solubles dans l'eau.

Lorsque l'on traite l'acide α carbopyrrolique par l'acide azotique fumant :

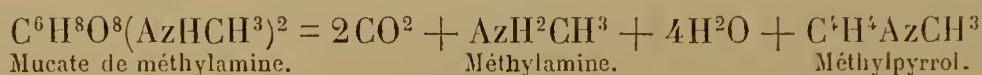


on obtient le même dinitropyrrol, mélangé d'un isomère fusible à 173.

PYRROL POTASSÉ.

1211. — Ainsi que nous l'avons dit plus haut, l'atome d'hydrogène du groupe AzH peut être substitué par des radicaux alcooliques ou acides. Lorsque l'on fait agir le potassium ou la potasse caustique sur le pyrrol, on obtient le pyrrol potassé C^4H^4KAz, qui renferme certainement le groupe AzK, car, traité par l'iodure d'éthyle, il fournit l'éthylpyrrol identique avec celui que donne le mucate d'éthylamine, dont la constitution n'est pas douteuse.

On obtient le *méthylpyrrol* $C^4H^4AzCH^3$ par la distillation sèche du mucate de méthylamine :

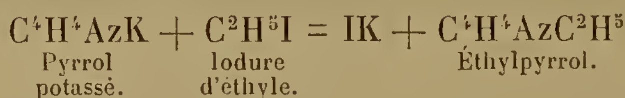


$$C^6H^8O^8(AzHCH^3)^2 = 2CO^2 + AzH^2CH^3 + 4H^2O + C^4H^4AzCH^3$$

Mucate de méthylamine. — Méthylamine. — Méthylpyrrol.

c'est un liquide incolore, bouillant à 112-113° ; sa densité à 10 est 0,92.

L'*éthylpyrrol* C^4H^4-AzC^2H^5 se prépare de même par la distillation du mucate d'éthylamine, mais il se forme également par l'action de l'iodure d'éthyle sur le pyrrol potassé :



$$C^4H^4AzK + C^2H^5I = IK + C^4H^4AzC^2H^5$$

Pyrrol potassé. — Iodure d'éthyle. — Éthylpyrrol.

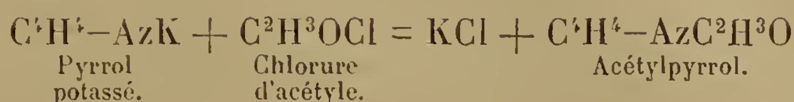
c'est un liquide insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther; il bout à 131°. Il n'est pas attaqué par le potassium. Le brome le convertit en un dérivé tétrabromé $C^4Br^4AzC^2H^5$ qui cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 90°, facilement solubles dans l'alcool.

Lorsque l'on distille le mucate d'aniline, on obtient le *phénylpyrrol* $C^4H^4AzC^6H^5$ que l'on purifie en lavant le produit de la distillation avec l'acide chlorhydrique faible, puis le faisant cristalliser dans l'alcool.

Le phénylpyrrol cristallise en belles écailles nacrées fusibles à 62°, se colorant en rouge au contact de l'air. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Sa solution alcoolique donne avec le chlorure mercurique un précipité blanc ayant pour formule $2C^{10}H^9Az.HgCl^2$.

L'anhydride acétique réagit sur le pyrrol en donnant un mélange de deux dérivés acétylés dont l'un renferme le groupe acé-

tyle uni à l'azote. On obtient plus facilement ce dernier en traitant le pyrrol potassé par une solution éthérée de chlorure d'acétyle :



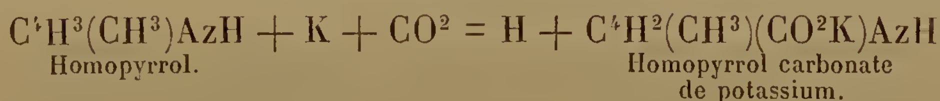
$$C^4H^4{-}AzK + C^2H^3OCl = KCl + C^4H^4{-}AzC^2H^3O$$

Pyrrol potassé. — Chlorure d'acétyle. — Acétylpyrrol.

On chasse l'éther au bain-marie et on distille le résidu dans un courant de vapeur d'eau. La couche huileuse qui distille est décantée, séchée et rectifiée. L'acétylpyrrol bout à 177-178° ; la potasse alcoolique le scinde nettement en pyrrol et acide acétique.

HOMOPYRROLS.

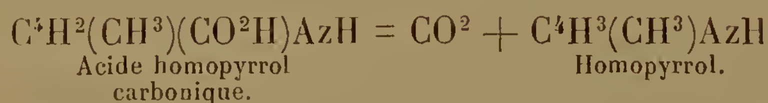
1212. — Les dérivés du pyrrol méthylés dans le noyau ont reçu le nom d'*homopyrrols;* ils peuvent exister sous deux formes isomériques, suivant que l'atome d'hydrogène substitué était en α ou en β. La portion des huiles animales de Dippel qui passe entre 140 et 150° renferme un mélange de deux homopyrrols α et β. Ces deux corps ne peuvent être séparés par fractionnement, mais on arrive à les isoler en les convertissant en acides homopyrrol carboniques au moyen du potassium et de l'acide carbonique :



$$C^4H^3(CH^3)AzH + K + CO^2 = H + C^4H^2(CH^3)(CO^2K)AzH$$

Homopyrrol. — Homopyrrol carbonate de potassium.

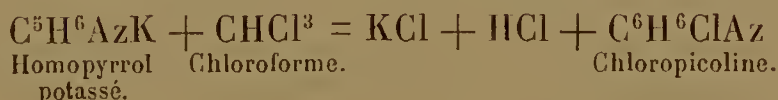
séparant par cristallisation les sels de plomb de ces deux acides, et les décomposant par la chaleur :



$$C^4H^2(CH^3)(CO^2H)AzH = CO^2 + C^4H^3(CH^3)AzH$$

Acide homopyrrol carbonique. — Homopyrrol.

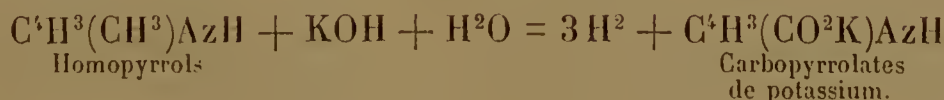
L'α homopyrrol bout à 147-148° ; le β homopyrrol bout à 142-143°; leurs propriétés sont à peu près semblables ; ainsi ils donnent tous deux une combinaison potassique C^5H^6AzK qui, traitée par le chloroforme, donne une chloropicoline.



$$C^5H^6AzK + CHCl^3 = KCl + HCl + C^6H^6ClAz$$

Homopyrrol potassé. — Chloroforme. — Chloropicoline.

La fusion avec la potasse caustique les convertit en acides carbopyrroliques :



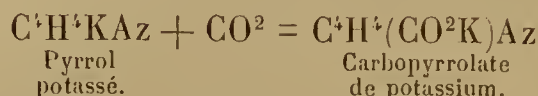
$$C^4H^3(CH^3)AzH + KOH + H^2O = 3H^2 + C^4H^3(CO^2K)AzH$$

Homopyrrols. — Carbopyrrolates de potassium.

ACIDES CARBOPYRROLIQUES $C^4H^3(CO^2H)AzH$.

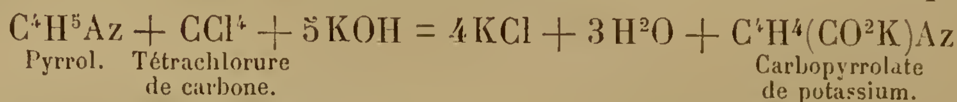
1213. — Nous venons de voir qu'il est facile de transformer les homopyrrols en acides carbopyrroliques. Ces mêmes acides peuvent être obtenus de bien des façons différentes.

On peut préparer l'acide α carbopyrrolique en chauffant le pyrrol potassé avec l'acide carbonique (ou mieux le carbonate d'ammonium) :



$$\underset{\text{Pyrrol potassé.}}{C^4H^4KAz} + CO^2 = \underset{\text{Carbopyrrolate de potassium.}}{C^4H^4(CO^2K)Az}$$

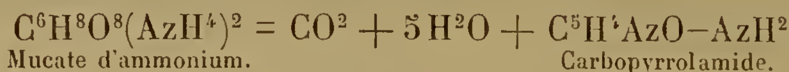
ou bien encore avec du tétrachlorure de carbone et de la potasse.



$$\underset{\text{Pyrrol.}}{C^4H^5Az} + \underset{\text{Tétrachlorure de carbone.}}{CCl^4} + 5KOH = 4KCl + 3H^2O + \underset{\text{Carbopyrrolate de potassium.}}{C^4H^4(CO^2K)Az}$$

Enfin ce composé se forme par hydratation de son anhydride, le pyrocolle.

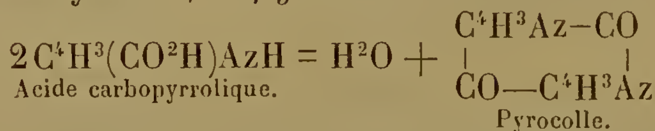
L'acide α carbopyrrolique cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 191°,5, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Son *sel de baryum* $(C^5H^4AzO^2)^2Ba$ forme des lamelles soyeuses; *celui de plomb* est très soluble dans l'eau. Son amide prend naissance à côté du pyrrol, dans la distillation sèche du mucate d'ammonium



$$\underset{\text{Mucate d'ammonium.}}{C^6H^8O^8(AzH^4)^2} = CO^2 + 5H^2O + \underset{\text{Carbopyrrolamide.}}{C^5H^4AzO{-}AzH^2}$$

Elle cristallise en belles tables fusibles à 172°.

Lorsque l'on chauffe l'acide carbopyrrolique jusqu'à 200° avec l'anhydride acétique, celui-ci agit comme déshydratant, et donne naissance à un anhydride, le *pyrocolle*.



$$\underset{\text{Acide carbopyrrolique.}}{2\,C^4H^3(CO^2H)AzH} = H^2O + \underset{\text{Pyrocolle.}}{\begin{array}{l} C^4H^3Az{-}CO \\ | \qquad\quad\ | \\ CO{-}C^4H^3Az \end{array}}$$

Ce même composé se forme par distillation sèche de la gélatine. On opère de la façon suivante : On distille la gélatine par portions de 200 grammes dans une cornue en fer; on recueille les cristaux qui se condensent, on les lave à l'alcool, on les purifie par cristallisations dans le chloroforme, et finalement on les sublime.

Le pyrocolle cristallise en prismes clinorhombiques, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, très solubles dans le chloroforme et l'acide acétique bouillants. Il se sublime sans fondre; chauffé en tubes scellés, il fond à 268°.

Le pyrocolle ne se combine ni avec les acides ni avec les alcalis; à l'ébullition, ceux-ci l'hydratent et le convertissent en acide α carbopyrrolique. Le brome le transforme en un dérivé monobromé fusible à 190°, en un dérivé dibromé fusible à 288° et en un dérivé tétrabromé qui se sublime sans fondre. L'acide nitrique le convertit en *dinitropyrocolle* $C^{10}H^4(AzO^2)^2Az^2O^2$ qui forme de petits prismes jaunes, se décomposant quand on les chauffe, peu solubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans la potasse qui le convertit en *acide nitrocarbopyrrolique* $C^4H^2(CO^2H)(AzO^2)AzH$, fusible à 144°.

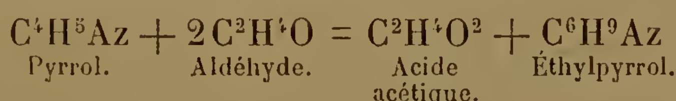
L'acide β *carbopyrrolique* s'obtient en même temps que le précédent, soit par fusion avec la potasse de l'homopyrrol brut, soit par l'action de l'acide carbonique sur le pyrrol potassé. Pour séparer ces deux acides, on les transforme en sels de plomb; le β carbopyrrolate de plomb est à peu près insoluble dans l'eau, tandis que son isomère y est très soluble.

L'acide β carbopyrrolique cristallise en fines aiguilles se sublimant dès la température de 100°, mais fondant en tube fermé à 161-162°, il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Lorsque l'on fait bouillir sa solution aqueuse, il se décompose déjà en pyrrol et acide carbonique.

Son *sel de baryum* $(C^5H^4AzO^2)^2Ba$ cristallise en aiguilles; son *sel de plomb* est insoluble dans l'eau.

PYRRYLACÉTONE $C^4H^3AzH—CO—CH^3$.

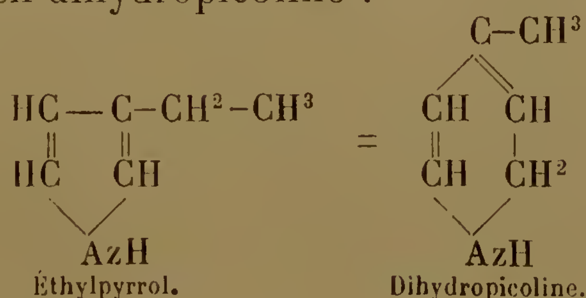
1214. — La paraldéhyde réagit sur le pyrrol en présence de chlorure de zinc; il se forme une petite quantité d'éthylpyrrol :



$$C^4H^5Az + 2C^2H^4O = C^2H^4O^2 + C^6H^9Az$$

Pyrrol. Aldéhyde. Acide acétique. Éthylpyrrol.

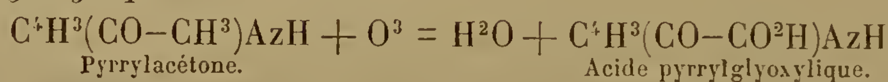
Ce composé est un liquide bouillant à 163-165°, présentant les réactions de l'homopyrrol. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré, il subit une transposition moléculaire et se convertit en dihydropicoline :



Éthylpyrrol. Dihydropicoline.

L'action de l'anhydride acétique sur le pyrrol fournit le *pyrrylméthylcarbonyle* (pyrrylacétone) que l'on peut envisager comme un produit d'oxydation de l'éthylpyrrol. On prépare ce composé en chauffant 6 heures au réfrigérant à reflux 50 grammes de pyrrol avec 50 grammes d'acétate de sodium et 300 grammes d'anhydride acétique, puis on distille au bain-marie dans le vide. Le résidu est distillé dans un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce que le produit qui passe commence à cristalliser; alors on dissout le résidu dans l'eau bouillante, on le décolore par le noir animal et on le fait cristalliser.

Le pyrrylméthylcarbonyle cristallise en prismes fusibles à 90° assez solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le nitrate d'argent précipite ses solutions aqueuses en donnant un précipité floconneux $C^4H^3(COCH^3)AzAg$. L'oxydation le transforme en acide *pyrrylglyoxylique*



$$\underset{\text{Pyrrylacétone.}}{C^4H^3(CO-CH^3)AzH} + O^3 = H^2O + \underset{\text{Acide pyrrylglyoxylique.}}{C^4H^3(CO-CO^2H)AzH}$$

fusible à 74°, colorant en rouge intense le chlorure ferrique.

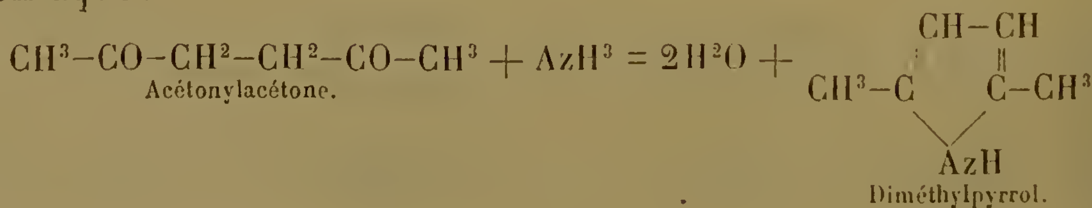
Le brome convertit la pyrrylacétone suivant la quantité de réactif employée, en un dérivé monobromé fusible à 107°, en un dérivé bibromé fusible à 143° ou en un dérivé pentabromé fusible à 200°.

L'acide azotique fumant dissout facilement le pyrrylméthylcarbonyle en donnant un dérivé mononitré $C^4H^2(AzO^2)(CO-CH^3)AzH$ fusible à 197° et un dérivé dinitré $C^4H(AzO^2)^2(CO-CH^3)AzH$, fusible à 114°. Il se produit en outre du dinitropyrrol provenant sans doute de l'oxydation de ce dernier composé.

DIMÉTHYLPYRROL $C^4H^2(CH^3)^2AzH$.

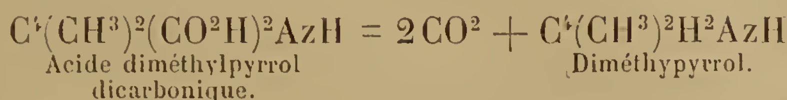
1215. — L'huile animale de Dippel renferme à côté du pyrrol et de l'homopyrrol un *diméthylpyrrol* formé probablement de plusieurs isomères.

Le *diméthylpyrrol* α α peut être obtenu synthétiquement en chauffant quelques heures à 150° l'acétonylacétone avec de l'ammoniaque :



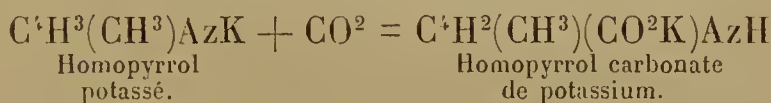
$$\underset{\text{Acétonylacétone.}}{CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-CH^3} + AzH^3 = 2H^2O + \underset{\text{Diméthylpyrrol.}}{\begin{array}{c} CH-CH \\ CH^3-C \quad\quad C-CH^3 \\ AzH \end{array}}$$

Ce même composé peut être obtenu par décomposition pyrogénée de l'acide diméthylpyrroldicarbonique symétrique dont nous parlons plus loin § 1215.

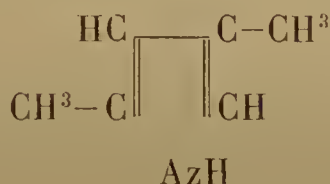


Le diméthylpyrrol est un liquide incolore, bouillant à 165°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Les acides qui lui correspondent sont les acides homopyrrolcarboniques que l'on obtient en traitant l'homopyrrol brut par le potassium dans un courant de gaz carbonique.



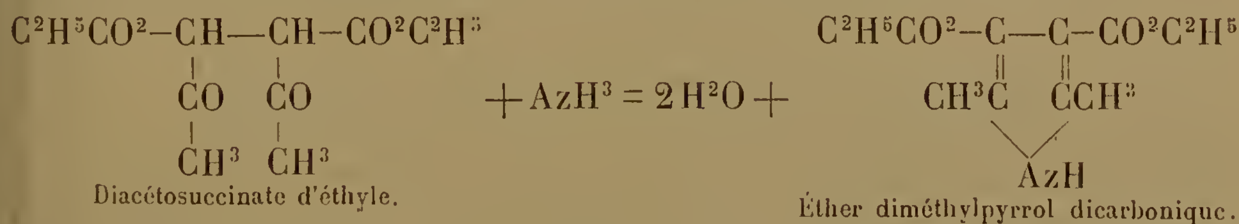
On sépare les deux acides isomériques qui prennent naissance en même temps par cristallisation de leurs sels de plomb. Au plus soluble, correspond l'acide α homopyrrolcarbonique, qui cristallise en lamelles fusibles à 169°,5. L'acide β cristallise difficilement; il fond à 142°. Enfin on connaît un diméthylpyrrol



obtenu par décomposition de l'acide diméthylpyrroldicarbonique non symétrique. Il bout à 171°.

ACIDES DIMÉTHYLPYRROLDICARBONIQUES.

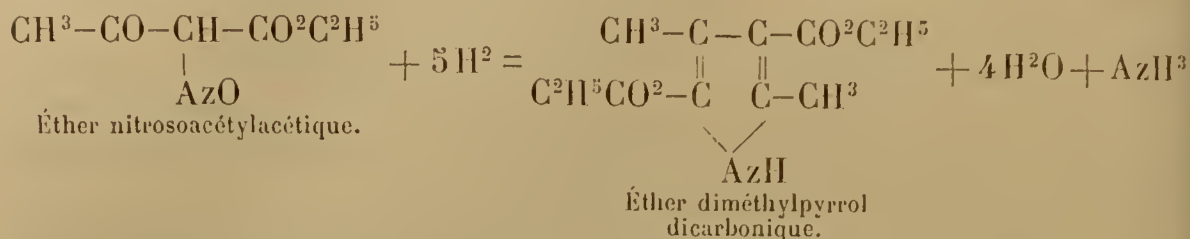
1216. — L'ammoniaque aqueuse réagit sur le diacétosuccinate d'éthyle en donnant un éther diméthylpyrroldicarbonique :



Cet éther est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, très soluble dans l'alcool et le chloroforme. Saponifié par la potasse, il donne l'acide correspondant qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 251° en perdant de l'acide carbonique. L'oxydation de cet acide par le permanganate de potassium fournit l'acide pyr-

roltétracarbonique $C^4(CO^2H)^4AzH$ soluble dans l'eau et dans l'éther.

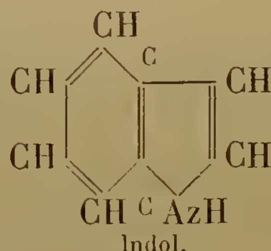
On connaît un isomère de cet acide que l'on obtient par réduction de l'éther nitrosoacétylacétique en présence d'éther acétique :



On le prépare en dissolvant 7 parties d'éther acétylacétique dans l'acide acétique et ajoutant une solution concentrée de 2 parties d'azotite de sodium, puis, peu à peu, 25 parties de poudre de zinc; on fait bouillir, on filtre, et on précipite l'éther par l'eau; enfin on le fait cristalliser dans la benzine. Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 134°, dont l'acide libre fond à 260° en se décomposant et donnant le diméthylpyrrol.

INDOL.

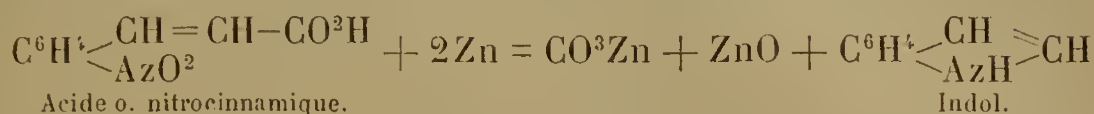
1217. — La naphtaline correspondant au pyrrol est connue depuis longtemps et désignée sous le nom d'*indol :*



Indol.

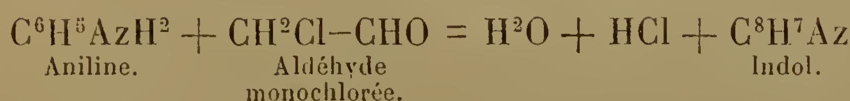
Ce corps a été découvert par Baeyer et Knopp parmi les produits de réduction de l'oxindol au moyen de la poudre de zinc. On peut l'obtenir directement en partant de l'indigo et opérant de la façon suivante : L'indigo est épuisé par l'alcool, puis soumis à l'ébullition avec un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il soit converti en une poudre jaune; on sèche celle-ci, on la mélange de zinc pulvérisé et on distille. Il passe une huile épaisse que l'on lave à l'acide chlorhydrique pour lui enlever l'aniline qu'elle peut contenir, puis que l'on distille avec la vapeur d'eau. L'eau condensée abandonne l'indol cristallisé quand on l'évapore sur l'acide sulfurique.

Bayer et Emmerling ont réalisé la synthèse de l'indol en chauffant l'acide o. nitrocinnamique avec la poudre de zinc :



L'indol se produit en petite quantité dans la destruction pyrogénée de la plupart des bases aromatiques, principalement de la diéthyl o. toluidine et de l'éthylaniline.

On obtient encore l'indol en traitant l'aniline par l'aldéhyde monochlorée ou l'éther bichloré (qui se décompose en aldéhyde monochlorée, alcool et acide chlorhydrique) :



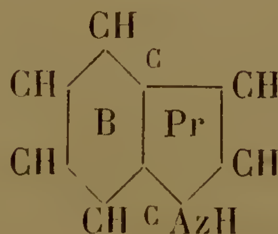
Enfin, l'indol se produit en petite quantité dans la putréfaction des matières albuminoïdes et dans leur digestion par le suc pancréatique ; aussi le rencontre-t-on toujours dans les matières fécales.

L'indol cristallise en lames incolores, fondant à 52°, bouillant en se décomposant légèrement à 245°. Il est volatil avec la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; la solution benzénique, additionnée d'acide picrique, laisse déposer des cristaux rouges de *picrate* $C^8H^7AzC^6H^3O(AzO^2)^3$, facilement décomposables par l'ammoniaque. On peut utiliser la facilité avec laquelle se produit ce composé pour séparer l'indol des matières étrangères qui l'accompagnent.

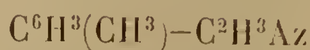
L'indol ne forme pas de combinaison stable avec les acides, pas plus que le pyrrol lui-même ; il se dissout cependant facilement dans les acides, mais en est reprécipité par l'eau.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'INDOL.

1218. — La formule admise pour l'indol montre qu'il pourra présenter deux sortes bien différentes de dérivés de substitution :



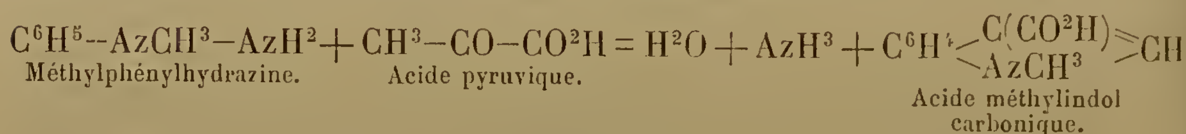
Les dérivés substitués dans le noyau benzénique offrent des cas d'isomérie semblables à ceux de la benzine. On les désigne par la lettre B placée avant le nom du groupe substituant ; ainsi le corps



$$C^6H^3(CH^3)-C^2H^3Az$$

sera le B. méthylindol. Les dérivés de substitution dans le noyau pyrrolique (que l'on désigne par le préfixe Pr.) peuvent présenter trois isomères. Ceux qui sont substitués dans les groupes CH sont de véritables homologues et nous nous en occupons plus loin ; au contraire, ceux où l'atome d'hydrogène substitué est celui du groupe AzH sont encore des dérivés de l'indol et peuvent facilement le régénérer.

L'acide pyruvique et la méthylphénylhydrazine s'unissent en donnant un acide $C^{10}H^{12}Az^2O^2$ qui perd facilement une molécule d'ammoniaque quand on le chauffe avec l'acide chlorhydrique, en donnant l'acide méthylindol carbonique :

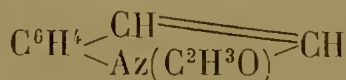


$$C^6H^5-AzCH^3-AzH^2 + CH^3-CO-CO^2H = H^2O + AzH^3 + C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup C(CO^2H)\diagdown \\ \diagdown AzCH^3 \diagup\end{smallmatrix}CH$$

L'acide méthylindolcarbonique fond à 212°. Quand on le maintient à son point de fusion, il se décompose en méthylindol et acide carbonique. Le *méthylindol* est une huile jaune, bouillant à 239°, ayant une odeur très faible. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides concentrés, mais en est reprécipité par l'eau. Il s'unit avec l'acide picrique en formant de belles aiguilles rouges fusibles à 150°.

On a obtenu de même l'*éthylindol* $C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup CH \diagdown \\ \diagdown AzC^2H^5 \diagup\end{smallmatrix}CH$ en partant de l'éthylphényl hydrazine. L'éthylindol bout à 247° et donne un dérivé bichloré qui cristallise en tables fusibles à 95°.

L'anhydride acétique réagit à 200° sur l'indol en donnant l'*acétylindol :*

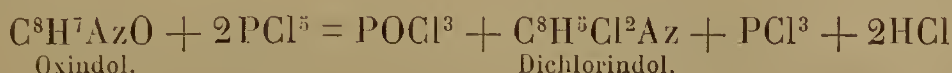


$$C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup CH \diagdown \\ \diagdown Az(C^2H^3O) \diagup\end{smallmatrix}CH$$

qui cristallise en aiguilles fusibles à 182°. L'acide azoteux le convertit en nitrate de *nitroso-indol* $C^6H^4C^2H^2Az-AzO,AzO^3H$, qui forme des prismes rouges, très altérables, détonant quand on les chauffe, solubles dans l'alcool, mais non dans l'éther. Ces deux réactions mettent en évidence dans l'indol le groupe AzH, et vien-

nent à l'appui de la formule proposée par Bæyer. L'indol ne donne pas directement de dérivés chlorés ou bromés, mais on peut obtenir ces composés par l'action du perchlorure ou du perbromure de phosphore sur l'oxindol ou le dioxindol.

Lorsque l'on traite l'oxindol par deux fois son poids de perchlorure de phosphore dissous dans l'oxychlorure, on obtient l'*indol dichloré* :



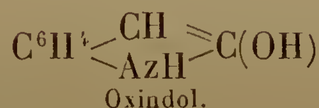
Ce dichlorindol cristallise en aiguilles fusibles à 103–104°, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Dans ce composé, le groupe AzH de l'indol n'a pas été substitué, car, si l'on le chauffe avec de la potasse et de l'iodure de méthyle, on obtient le *méthyldichlorindol* $C^8H^4Cl^2AzCH^3$ qui cristallise en prismes fusibles à 58°.

INDOXYLE

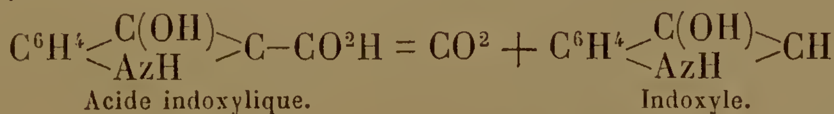


1219. — L'indol peut donner naissance à trois dérivés monooxhydrilés dans le noyau pyrrolique. Deux seulement sont connus; ce sont l'indoxyle et l'oxindol :





L'indoxyle n'a pu être transformé en indol, ni réciproquement. C'est du reste un corps très instable et qui se prête mal aux diverses réactions. On l'obtient par l'ébullition d'une solution aqueuse d'acide indoxylique (voir plus bas) ou d'acide indoxyle sulfurique :



Il forme un liquide huileux, non distillable avec la vapeur d'eau, s'oxydant avec la plus grande facilité en solution alcaline en donnant naissance à l'indigo. Le brome le convertit en tribromaniline.

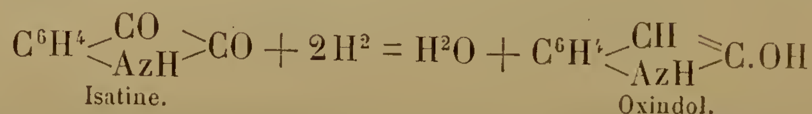
L'acide azoteux réagit sur l'indoxyle ou sur l'acide indoxylique en donnant le *nitroso-indoxyle* $C^6H^4 <{}^{C(OH)}_{AzH}> C(AzO)$ qui cristallise dans l'alcool en beaux prismes jaune d'or, se décomposant vers 200°.

Il se dissout dans les alcalis et est déjà réprécipité par l'acide carbonique.

On rencontre en petite quantité dans l'urine humaine un composé qui a la propriété de s'oxyder à l'air en laissant déposer de l'indigo, et qui avait été appelé *indican urinaire;* ce composé n'est autre que l'*indoxylsulfate de potassium* $C^8H^6AzO\text{-}SO^3K$. On l'obtient également en traitant l'indoxyle par le pyrosulfate de potassium. Ce sel se dépose de sa solution alcoolique en lamelles brillantes très solubles dans l'eau ; la potasse le dédouble à l'ébullition en donnant de l'aniline ; les oxydants, même les plus faibles, le convertissent en indigo.

OXINDOL.

1220. — L'*oxindol* prend naissance quand on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique l'isatine ou le dioxindol :



$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} CO + 2H^2 = H^2O + C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} C.OH$$

Isatine. Oxindol.

Bæyer l'ayant obtenu par réduction de l'acide o. nitrophénylacétique, le considère comme l'anhydride de l'acide o. amidophényl acétique, et lui assigne par conséquent la formule :



$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2 \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} CO.$$

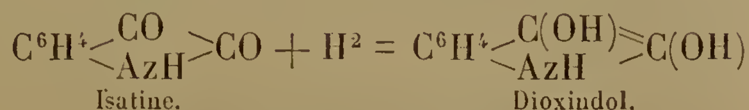
On le prépare en dissolvant l'isatine dans 100 fois son poids d'eau chaude et en introduisant peu à peu dans la liqueur de l'amalgame de sodium à 5 p. 100 en l'acidifiant constamment avec de l'acide chlorhydrique. Lorsque le liquide est devenu jaune et reste jaune par addition de soude caustique, on le neutralise et on le concentre ; l'oxindol se dépose par refroidissement et est purifié par cristallisations dans l'eau bouillante. L'oxindol cristallise en aiguilles ramifiées fusibles à 12 0, distillant à haute température en se décomposant partiellement. Il se dissout dans la potasse avec laquelle il donne un composé cristallisable, et la solution de ce corps précipite les sels métalliques.

L'acide nitreux le convertit en *nitrosoxindol* $C^8H^6OAz\text{-}AzO$ qui cristallise en belles aiguilles jaune d'or. L'anhydride acétique transforme à l'ébullition l'oxindol en *acétyloxindol* $C^8H^6OAzC^2H^3O$ fusible à 130°, et sublimable en belles aiguilles. Le nitrosoxindol et l'acétyloxindol sont tous deux solubles dans la potasse ; il faut

donc admettre dans ces corps et par suite dans l'oxindol, l'existence d'un oxhydrile, ce qui justifie la formule que nous avons indiquée pour l'oxindol.

DIOXINDOL $C^8H^7AzO^2$.

1221. — Le *dioxindol* se forme par réduction incomplète de l'isatine :



$$C^6H^4{<}\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}{>}CO + H^2 = C^6H^4{<}\begin{matrix}C(OH)\\AzH\end{matrix}{\geq}C(OH)$$

Isatine. Dioxindol.

On le prépare absolument comme l'oxindol, seulement en évitant toute élévation de température pendant la réduction. Une fois celle-ci terminée, on concentre la liqueur qui laisse déposer le sel de sodium du dioxindol ; on le redissout dans l'eau, on le convertit en sel de baryum, puis on décompose celui-ci par l'acide sulfurique dilué.

Le dioxindol cristallise en prismes orthorhombiques solubles dans 6 parties d'eau bouillante et 12 parties d'eau froide, assez solubles dans l'alcool absolu. Il commence à se décomposer à 130°, et fond à 180 en un liquide violet. Sa solution aqueuse absorbe l'oxygène de l'air et se colore en rose ou en rouge.

Le dioxindol joue le rôle d'un acide monobasique, ce qui lui avait valu le nom d'*acide hydrindique;* il forme des sels cristallisés avec la plupart des métaux. Il s'unit également avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique en formant des composés cristallisables.

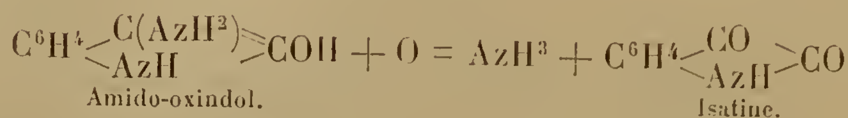
L'acide nitreux transforme le dioxindol en *nitrosodioxindol* $C^8H^6O^2Az\text{-}AzO$ qui cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans les alcalis et fusibles à 300°. L'anhydride acétique le convertit en *acétyloxindol* $C^8H^6AzO^2\text{-}C^2H^3O$ qui forme des tables fusibles à 127°.

ISATINE $C^8H^5AzO^2$.

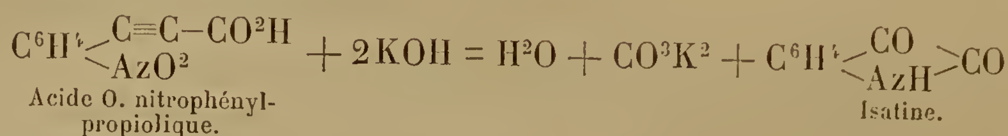
1222. — Laurent a découvert en 1841 parmi les produits d'oxydation de l'indigo, une substance à laquelle il donna le nom d'isatine, et qui se prépare de la façon suivante : on chauffe peu à peu dans une capsule de l'indigo (10 parties) délayé dans de l'eau, avec de l'acide azotique (7 parties) jusqu'à disparition de la couleur bleue. On ajoute alors 40 parties d'eau, on fait bouillir, et on filtre. L'isatine se dépose mélangée d'une résine ; on la dissout

dans la potasse et on neutralise partiellement par l'acide chlorhydrique ; la résine se précipite la première ; en filtrant et ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, l'isatine se dépose.

La synthèse de l'isatine a pu être réalisée de bien des façons différentes ; ainsi on obtient de l'isatine par oxydation de l'amido oxindol :



L'acide o. nitrophénylpropiolique, chauffé avec les alcalis, se transforme en isatine :

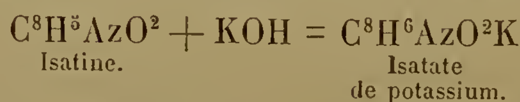


L'isatine semble mélangé d'un isomère :

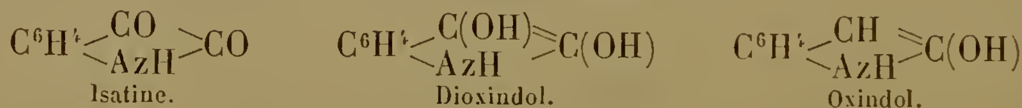


au moins certains de ses dérivés semblent se rattacher à cette formule.

L'isatine cristallise en prismes orthorhombiques rouges, fusibles et partiellement volatils. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool. Elle se dissout en brun dans les alcalis, mais cette coloration disparaît rapidement à chaud, en même temps qu'il se produit un *isatate :*



Les réducteurs convertissent l'isatine en dioxindol et oxindol, qui se trouvent former la série suivante :



Le chlore, le brome, l'acide azotique, la transforment en dérivés de substitution, qui renferment l'élément substituant dans le noyau benzénique, car, distillés avec la potasse, ils fournissent les anilines substituées.

La *bromisatine* $C^8H^4BrAzO^2$ cristallise en prismes d'un jaune orangé fusibles à 225° ; la dibromisatine fond à 250°. La *chlorisatine* et la *bichlorisatine* $C^8H^3Cl^2AzO^2$ cristallisent en aiguilles subli-

mables quand on les chauffe avec précaution, mais non fusibles sans décomposition.

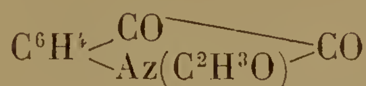
La *nitro-isatine* $C^8H^4(AzO^2)AzO^2$ forme des aiguilles étoilées fusibles à 226-230°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, et formant un sel potassique bien cristallisé.

L'isatine dissoute dans la potasse donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc d'*argent-isatine* $C^8H^4AgAzO^2$. Celui-ci, chauffé avec l'iodure de méthyle, fournit une *méthylisatine*



qui se dépose de ses solutions en prismes d'un rouge sang, fusibles à 101°. Le brome la transforme en un dérivé monobromé fusible à 147°.

L'atome d'hydrogène du groupe AzH peut également être remplacé par un groupe acétyle, et l'on obtient ce composé, l'*acétylisatine*,



en faisant bouillir l'isatine avec deux parties d'anhydride acétique. Ce composé cristallise en prismes fusibles à 141°, déjà dédoublés par l'eau en isatine et acide chlorhydrique.

HOMOLOGUES DE L'INDOL.

1223. — L'indol peut présenter, pour un même homologue, un grand nombre d'isomères; si nous prenons le cas le plus simple, celui des méthylindols, nous voyons qu'il peut en exister six (en déduisant le méthylindol renfermant le groupe $AzCH^3$, que nous avons étudié § 1217); quatre de ces composés seront obtenus en remplaçant dans la préparation de l'indol l'acide o. nitro-cinnamique par ses dérivés méthylés. On leur donne le nom de *tolindols;* les deux autres, qui renferment le groupe méthyle dans le noyau pyrrolique, sont : l'α *méthylindol* ou *méthylkétol* et le β *méthylindol* ou *scatol.*

Ce dernier corps existe à côté de l'indol, parmi les produits de réduction ultime de l'indigo, mais on peut facilement le préparer de la façon suivante : on chauffe à 240° 80 grammes de chlorure de zinc avec 100 grammes d'aniline, et on introduit peu à peu 100 grammes de glycérine. Au bout de deux heures, on laisse

refroidir, on dissout la masse dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne le scatol. Enfin on le purifie en le transformant en picrate, et décomposant celui-ci par l'ammoniaque.

Le scatol se forme encore quand on chauffe l'aldéhyde propionique avec la phénylhydrazine (Fischer) :

$$\underset{\text{Phénylhydrazine.}}{C^6H^5{-}AzH{-}AzH^2} + \underset{\text{Aldéhyde propionique.}}{CH^3{-}CH^2{-}CHO} = AzH^3 + H^2O + \underset{\text{Scatol.}}{C^6H^4{<}{}^{C(CH^3)}_{AzH}{\gtrdot}CH}$$

Le scatol se produit comme l'indol, dans la putréfaction des matières albuminoïdes ; il l'accompagne aussi dans les matières fécales.

Le scatol cristallise en lames hexagonales, fusibles à 93°,5 ; il est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'acide azotique étendu, et cristallise par refroidissement de la solution. L'acide chlorhydrique concentré le colore en violet.

Le *méthylkétol* a été obtenu par Bæyer et Jackson en réduisant par la poudre de zinc une solution ammoniacale d'acétone o. nitro-benzylméthylique :

$$\underset{\text{Acétone o. nitrobenzyl-méthylique.}}{C^6H^4{<}{}^{CH^2-CO-CH^3}_{AzO^2}} + 3Zn = 3ZnO + \underset{\text{Méthylkétol.}}{C^6H^4{<}{}^{CH}_{AzH}{\gtrdot}C{-}CH^3}$$

Ce même composé prend naissance par l'action de l'acétone sur la phénylhydrazine en présence de chlorure de zinc (Fischer) :

$$\underset{\text{Phénylhydrazine.}}{C^6H^5{-}AzH{-}AzH^2} + \underset{\text{Acétone.}}{CO{<}{}^{CH^3}_{CH^3}} = H^2O + AzH^3 + \underset{\text{Méthylkétol.}}{C^6H^4{<}{}^{CH}_{AzH}{\gtrdot}C{-}CH^3}$$

On chauffe le mélange pendant quelques instants à 180°, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide qui passe se remplit de cristaux que l'on essore et que l'on purifie par cristallisations dans le pétrole. Le rendement est de 60 p. 100 de la théorie.

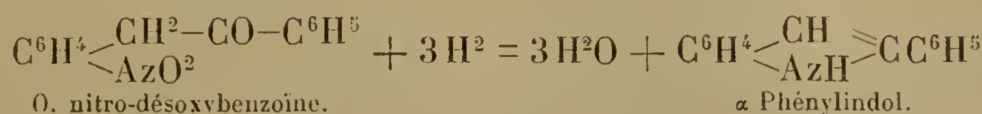
Le méthylkétol cristallise en lamelles fusibles à 59°, se colorant en rouge par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré, et en bleu par l'eau de brome.

Le *diméthylindol*

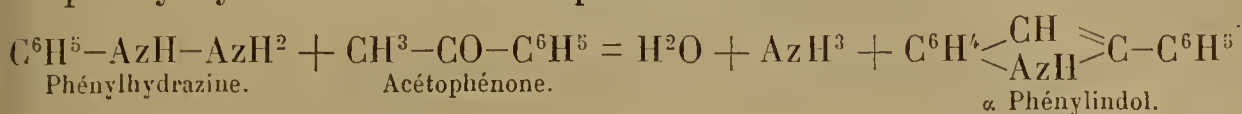
$$C^6H^4{<}{}^{C(CH^3)}_{AzH}{\gtrdot}C\,CH^3$$

se prépare au moyen de la phénylhydrazine et de la méthyléthylacétone. Il fond à 106°.

On connaît également les *phénylindols* qui ont été obtenus d'une façon analogue. L'α *phénylindol* se forme quand on réduit l'o. nitro-désoxybenzoïne :



ou bien quand on chauffe avec du chlorure de zinc la combinaison de phénylhydrazine et d'acétophénone :



Il forme des lamelles incolores fusibles à 187°, sublimables, bouillant au-dessus de 360°. Il se dissout dans l'eau bouillante, l'éther, l'acide acétique cristallisable ; avec l'acide picrique, il donne un picrate cristallisé en aiguilles ; il se dissout dans les acides concentrés, mais sans former de véritables sels.

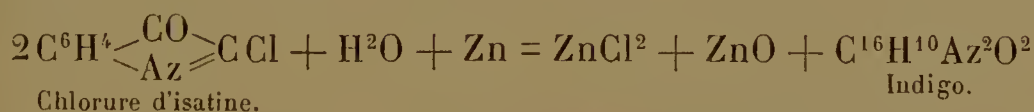
INDIGOTINE.

1224. — A l'indol, se rattache l'indigotine, qui est la matière colorante contenue dans l'indigo. Cette indigotine a été obtenue par Dumas dans la sublimation de l'indigo ; mais les rendements sont très faibles, la majeure partie de la substance étant carbonisée.

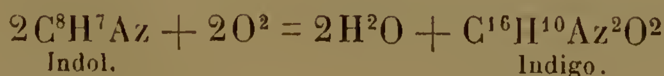
On obtient plus aisément l'indigotine, en épuisant l'indigo commercial par l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis, puis dissolvant le résidu dans l'hydrosulfite de sodium, filtrant et laissant s'oxyder au contact de l'air. Le précipité qui se forme, épuisé de nouveau par l'eau et les acides, laisse l'indigotine pure.

La synthèse de l'indigotine a pu être réalisée de bien des façons différentes, mais jusqu'à présent l'indigo de synthèse n'a pu prendre place à côté de l'indigo naturel, à cause de la dépréciation de prix de ce dernier.

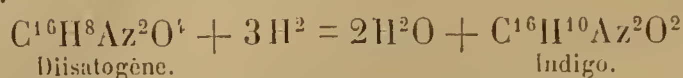
L'indigotine se forme quand on traite le chlorure d'isatine par la poudre de zinc ou par le sulfhydrate d'ammoniaque (Baeyer et Emmerling).



L'indol fournit de l'indigo quand on l'oxyde au moyen de l'ozone (Nencki) :



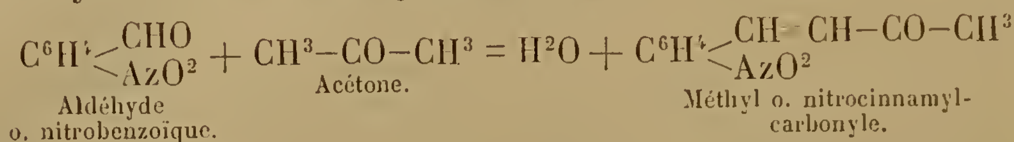
Le diisatogène (§ 974) donne de l'indigo sous l'influence des réducteurs (Baeyer).



$$C^{16}H^{8}Az^{2}O^{4} + 3H^{2} = 2H^{2}O + C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}$$

Diisatogène. Indigo.

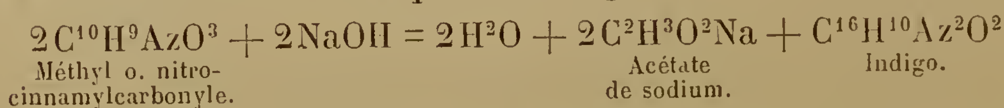
L'aldéhyde o. nitrobenzoïque, chauffée avec l'acétone et la soude, donne un précipité d'indigo (Baeyer). Cette réaction se passe en réalité en deux phases : dans la première il y a formation de méthyl o. nitrocinnamylcarbonyle :



$$C^{6}H^{4}<^{CHO}_{AzO^{2}} + CH^{3}-CO-CH^{3} = H^{2}O + C^{6}H^{4}<^{CH=CH-CO-CH^{3}}_{AzO^{2}}$$

Aldéhyde o. nitrobenzoïque. Acétone. Méthyl o. nitrocinnamylcarbonyle.

Dans la seconde phase, ce composé se dédouble sous l'influence de la soude en acide acétique et indigo :



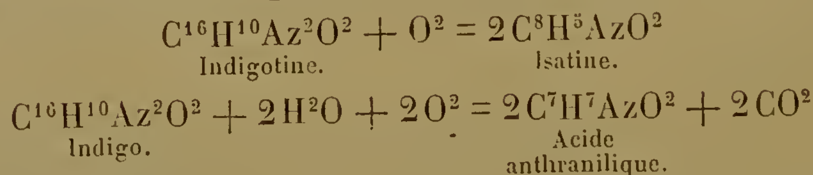
$$2C^{10}H^{9}AzO^{3} + 2NaOH = 2H^{2}O + 2C^{2}H^{3}O^{2}Na + C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}$$

Méthyl o. nitrocinnamylcarbonyle. Acétate de sodium. Indigo.

Cette réaction n'a pu jusqu'à présent être appliquée industriellement à cause des mauvais rendements que l'on obtient dans la préparation de l'aldéhyde benzoïque o. nitrée ; il se forme toujours une grande quantité du dérivé para qui n'est pas susceptible d'être employé.

L'indigotine cristallise en prismes orthorhombiques se sublimant sans fondre vers 290° en se décomposant partiellement. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les alcalis étendus ; elle se dissout dans l'anhydride acétique, en présence d'une trace d'acide sulfurique, dans le phénol, l'aniline, le pétrole, l'essence de térébenthine.

Lorsque l'on distille l'indigo, il se dégage principalement de l'aniline ; les oxydants transforment l'indigo, d'abord en isatine, puis en acide anthranilique :



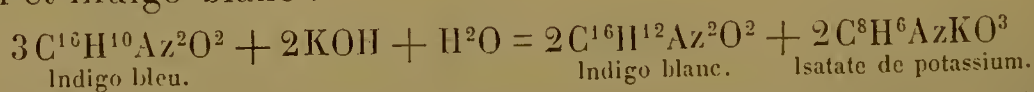
$$C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2} + O^{2} = 2C^{8}H^{5}AzO^{2}$$

Indigotine. Isatine.

$$C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2} + 2H^{2}O + 2O^{2} = 2C^{7}H^{7}AzO^{2} + 2CO^{2}$$

Indigo. Acide anthranilique.

Les alcalis fournissent des réactions analogues : bouilli avec une lessive de potasse, l'indigo se dédouble en isatate de potassium et indigo blanc :

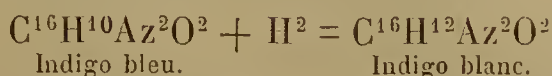


$$3C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2} + 2KOH + H^{2}O = 2C^{16}H^{12}Az^{2}O^{2} + 2C^{8}H^{6}AzKO^{3}$$

Indigo bleu. Indigo blanc. Isatate de potassium.

tandis que la potasse fondue le convertit à 300° en acide anthranilique et acide salicylique.

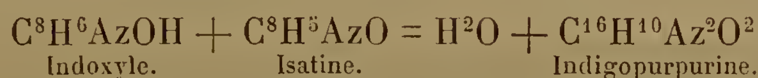
Les agents réducteurs fixent de l'hydrogène sur l'indigo et le transforment en *indigo blanc* :



On prépare cette substance en mélangeant, dans un flacon bien bouché, de l'indigo avec du sulfate ferreux et un lait de chaux. Au bout de un jour ou deux, on décante le liquide clair dans un flacon contenant de l'acide chlorhydrique étendu en ayant soin d'éviter le contact de l'air, puis on décante le liquide, et on sèche le précipité dans le vide.

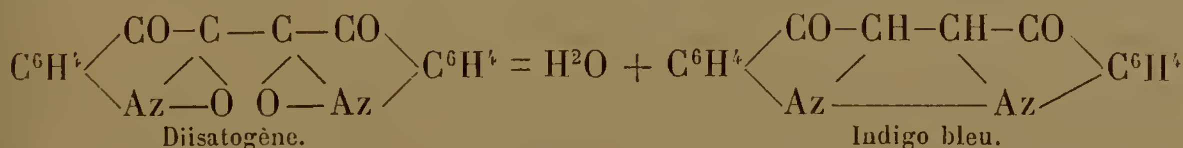
L'indigo blanc forme une masse grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les alcalis et les terres alcalines. Au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se convertit en indigo bleu. Sa solution dans les alcalis précipite la solution de la plupart des sels métalliques en donnant les indigotates.

A côté de l'indigotine, on trouve dans l'indigo naturel une autre matière colorante ayant la même formule $C^{16}H^{10}Az^2O^2$, qui est l'*indigopurpurine*. Ce composé se forme également par union de l'isatine avec l'indoxyle :

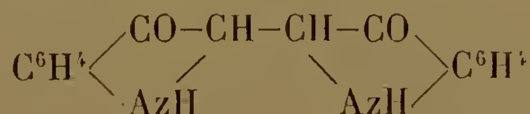


L'indigopurpurine cristallise en petites aiguilles sublimables à température plus basse que l'indigotine. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique. L'eau la précipite de cette dernière solution.

La constitution de l'indigo n'est pas établie avec certitude ; toutefois le diisatogène est converti intégralement à froid en indigo par les réducteurs, ce que l'on peut exprimer par les relations suivantes :



L'indigo blanc n'en différant que par 2 atomes d'hydrogène en plus serait exprimé par la formule



Ces diverses formules rendent parfaitement compte des synthèses et des dédoublements de l'indigo.

DÉRIVÉS DE L'INDIGO.

L'indigo ne donne pas directement de dérivés de substitution; on connaît toutefois un certain nombre de ces composés qui ont été obtenus dans des synthèses semblables à celles qui ont permis d'obtenir l'indigo.

Le *dibromindigo* $C^{16}H^8Br^2Az^2O^2$ a été obtenu en chauffant la bromisatine avec du perchlorure de phosphore et réduisant par l'acide sulfureux le chlorure formé. Il se précipite des flocons bleus que l'on épuise par l'éther pour enlever l'indigopurpurine bromée qui se forme en même temps, puis on sèche le précipité et on le sublime. Le dibromindigo cristallise en aiguilles noires insolubles dans les dissolvants usuels, solubles en vert dans l'acide sulfurique concentré. La solution devient d'un beau bleu lorsqu'on la chauffe.

Le *dinitroindigo* $C^{16}H^8(AzO^2)^2Az^2O^2$, préparé de même au moyen de la nitroisatine, est une poudre rouge foncé, insoluble dans l'alcool et l'acide acétique, soluble dans la nitrobenzine. Par réduction, il fournit le diamido-indigo $C^{16}H^8(AzH^2)^2Az^2O^2$ qui forme des flocons d'un bleu foncé insolubles dans les dissolvants usuels, solubles dans l'acide acétique cristallisable. L'azotite de sodium colore cette solution en rouge.

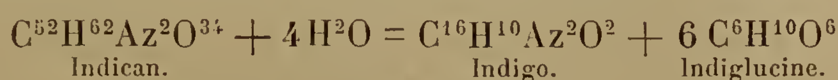
INDICAN.

1225. — Sous le nom d'indican, on a désigné deux substances bien différentes, ayant toutes deux la propriété de fournir de l'indigo par l'action des acides; l'une se rencontre dans certaines urines (*indican urinaire*); elle est identique avec l'acide indoxyle sulfurique que nous avons décrit plus haut; l'autre, à laquelle doit être réservé le nom d'*indican*, est un glucoside que l'on rencontre dans les plantes qui fournissent l'indigo, principalement dans l'*Isatis tinctoria*. On peut l'en extraire de la façon suivante :

Les feuilles séchées à basse température, puis pulvérisées, sont épuisées par l'alcool. On ajoute un peu d'eau à la solution, puis on chasse l'alcool par distillation, on agite le résidu avec l'oxyde de cuivre précipité, on filtre, on chasse l'excès de cuivre par l'hydrogène sulfuré, et on concentre à basse température. Il reste un sirop que l'on reprend par l'alcool; on additionne celui-ci de deux

fois son volume d'éther, on filtre et on évapore la solution qui abandonne l'indican pour résidu.

L'indican est une masse sirupeuse, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse ne précipite ni par l'acétate neutre, ni par le sous-acétate de plomb; la solution alcoolique précipite par le sous-acétate de plomb. Quand on fait bouillir l'indican avec un acide étendu, il se dédouble d'après l'équation :



$$\underset{\text{Indican.}}{C^{52}H^{62}Az^{2}O^{34}} + 4\,H^{2}O = \underset{\text{Indigo.}}{C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}} + \underset{\text{Indiglucine.}}{6\,C^{6}H^{10}O^{6}}$$

Ce même dédoublement a lieu par l'action des bases ainsi que de certains ferments.

INDIGO.

1226. — L'indigo est une matière colorante fournie par des plantes de la famille des légumineuses, les *Indigofera ;* les espèces généralement cultivées sont les *Indigofera tinctoria*, *anil* et *argentea.* La culture de cette plante a lieu dans les Indes, à Java, en Chine, en Égypte, etc. La plante est coupée, liée en paquets et disposée dans des caves pleines d'eau où elle subit une fermentation spéciale. Le lendemain, on décante l'eau qui est jaune clair, puis on la bat. Dans ce traitement, l'indigo s'oxyde, et la liqueur devient verte, puis bleue; on la laisse reposer, et on décante le liquide clair qui surnage; la bouillie d'indigo est alors portée à l'ébullition pour détruire les ferments qui s'y trouvent, puis passée au filtre-presse ; enfin on sèche à basse température les pains d'indigo.

L'indigo est une substance d'un prix encore assez élevé, bien que sa valeur ait diminué des deux tiers depuis quelques années; aussi l'indigo est-il fréquemment falsifié et il importe d'y doser la quantité de matière colorante qui y est contenue. Pour cela on opère de la façon suivante. On pèse 1 gramme d'indigo, on le pulvérise et on le sèche à 100° pour évaluer la quantité d'humidité qu'il renferme; on le dissout dans 12 grammes d'acide sulfurique fumant, et on l'abandonne pendant 24 heures, puis on étend d'eau à 1 litre. On prend 50 centigrammes de la solution, et on ajoute une solution de chlorure de chaux à 1° B. jusqu'à décoloration; on verse de nouveau un peu de la solution d'indigo jusqu'à ce que la coloration bleue revienne; par une simple proportion entre la quantité d'indigo et de chlorure de chaux employés, on calcule la richesse de l'indigo.

Comme le titre de la solution de chlorure de chaux est sujet à varier, il importe de faire chaque fois un essai comparatif sur l'indigotine pure.

TEINTURE EN INDIGO.

1227. — L'indigo est insoluble dans l'eau, et ne peut par conséquent être employé directement en teinture; deux procédés permettent de le dissoudre pour les applications industrielles. L'un consiste à utiliser le sulfindigotate de sodium, plus connu sous le nom de *carmin d'indigo*, et que l'on prépare de la façon suivante : On dissout à froid 1 partie d'indigo dans 4 parties d'acide sulfurique fumant à 10 p. 100 d'anhydride, on étend le liquide de 60 fois son poids d'eau, puis on sature par le carbonate de sodium; le sulfindigotate qui s'est formé est insoluble dans une solution de sulfate de sodium et se précipite; on le décante, on le lave à plusieurs reprises avec de très petites quantités d'eau, puis on le dessèche.

Le carmin d'indigo teint directement la laine et la soie en bain acide ; les nuances obtenues sont d'autant plus vives que le bain est plus acide. Au contraire, les fibres végétales même mordancées ne prennent pas le carmin d'indigo.

Le procédé au carmin d'indigo fixait sur la fibre, non pas l'indigo, mais l'acide sulfindigotique ; on peut au contraire fixer l'indigo lui-même en le réduisant d'abord à l'état d'indigo blanc ; ce procédé a en outre l'avantage de s'appliquer aussi bien aux fibres végétales qu'aux fibres animales ; aussi tend-il à se substituer complètement à la teinture en carmin d'indigo.

De nombreux réducteurs ont été proposés pour convertir l'indigo bleu en indigo blanc. Les plus employés aujourd'hui sont le sulfate ferreux et l'hydrosulfite de sodium.

La cuve d'indigo se prépare en mélangeant 1 à 2 parties d'indigo en pâte avec 3 parties de sulfate ferreux et 5 parties de chaux éteinte. Quand la réduction est complète et que le liquide est devenu jaune paille, on y trempe les écheveaux ou les pièces à teindre, on les tord, puis on les laisse exposés à l'air où la couleur bleue se développe par oxydation de l'indigo blanc d'abord fixé sur l'étoffe.

Les cuves à l'hydrosulfite de sodium s'obtiennent de la façon suivante : On verse dans des bonbonnes pleines de zinc en lames

tordues une solution de bisulfite de sodium marquant 30° B. Au bout d'une heure, on décante et on ajoute un excès de chaux qui précipite les sels de zinc. On étend d'eau, on décante et on ajoute l'indigo en pâte. On peut ainsi dissoudre 1 kilogramme d'indigo dans 10 à 15 litres de solution. Ce liquide, conservé à l'abri de l'air, sert à préparer la cuve de teinture par addition d'une quantité d'eau convenable (Schutzenberger et de Lalande).

Les fibres végétales sont ordinairement teintes à la cuve à sel ferreux; mais on doit employer l'hydrosulfite pour les étoffes d'origine animale qui seraient attaquées par la chaux contenue dans la cuve au sulfate ferreux.

CHAPITRE XII

SÉRIE DE LA PYRIDINE.

1228. — La distillation sèche des os en vue de la préparation du noir animal fournit une huile à laquelle on a donné le nom d'*huile animale de Dippel*. Anderson la soumit à la distillation fractionnée et réussit à en extraire en 1851 toute une série de bases que leur composition et la similitude de leurs propriétés désignait clairement comme devant être homologues. Il appela *pyridine* celle d'entre elles dont le point d'ébullition était le moins élevé et dont la formule, C^5H^5Az, était la plus simple. Les homologues supérieurs de la pyridine étaient : la *picoline* C^6H^7Az, la *lutidine* C^7H^9Az, la *collidine* $C^8H^{11}Az$; elles sont isomères avec l'aniline et ses homologues supérieurs ; mais de grandes différences dans leurs propriétés physiques et chimiques empêchent de confondre ces deux séries de bases.

Quelques années plus tard, Thénius isola les bases pyridiques contenues dans les huiles légères du goudron de houille. A peu près à la même époque, Greville Williams trouva dans les produits de la distillation de certains alcaloïdes non volatils avec les alcalis fixes et en particulier de la cinchonine, un certain nombre de bases que leurs propriétés rapprochaient des bases pyridiques. Cependant les homologues correspondants de ces trois séries de bases ne semblaient pas identiques ; les auteurs qui les avaient décrits n'étaient pas d'accord sur leurs propriétés physiques et chimiques ; leurs points d'ébullition variaient de près de 15°, et leur solubilité dans l'eau et les réactifs était différente. On a cru pendant longtemps avoir affaire à trois séries différentes de corps et l'on a même décrit un certain nombre

de réactions analytiques, permettant de reconnaître à quelle série une base donnée pouvait appartenir.

Nous savons maintenant qu'il n'y a qu'une seule série de bases pyridiques, que les bases homologues de la pyridine sont formées par substitution aux atomes d'hydrogène du noyau pyridique d'un ou de plusieurs radicaux alcooliques monovalents. Nous savons de plus que ces substitutions donnent toujours lieu à la production de plusieurs isomères et que les corps décrits par les différents auteurs étaient, ou des isomères distincts, ou plus souvent des mélanges d'isomères dont les points d'ébullition étaient trop rapprochés pour que la distillation fractionnée, seul moyen employé, ne fût pas complètement impuissante à les séparer.

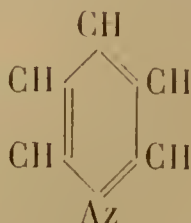
La première synthèse d'une base pyridique est due à Baeyer et Ador; ces deux savants chauffèrent en tube scellé de l'aldéhyde ammoniaque avec de l'urée; ils isolèrent dans les produits de la réaction une huile plus légère que l'eau qui, après rectification, bouillait à 176° et qui présentait la composition de la collidine d'Anderson. Le fait fut d'ailleurs isolé et l'étude de la série pyridique resta peu avancée jusqu'en 1880, époque à laquelle une hypothèse ingénieuse vint jeter un jour éclatant sur la constitution jusqu'alors inconnue des composés pyridiques.

HYPOTHÈSE DE KÖRNER.

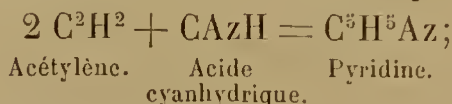
1229. — Nous avons représenté la benzine par une formule cyclique, parce que cette benzine se comportait comme un composé saturé malgré sa faible teneur en hydrogène; de plus, ce fait que la benzine n'a pas d'homologues inférieurs ne permet pas d'y supposer l'existence de chaînes latérales; enfin cette formule s'accorde bien avec les diverses synthèses de ce composé.

Or la pyridine ne fixe pas plus le brome que la benzine. C'est donc une base douée d'une certaine saturation; enfin sa formule brute ne diffère de celle de la benzine que par le remplacement de CH par Az. Frappés de ces coïncidences, Dewar et Körner proposèrent d'admettre que la molécule de la pyridine ne différait de celle de la benzine que par le remplacement d'un des CH par un

atome d'azote et lui donnèrent comme formule de constitution :



Peu de temps après, Ramsay annonça, pour confirmer cette hypothèse, avoir fait la synthèse de la pyridine en chauffant au rouge un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique :



$$2\,C^2H^2 + CAzH = C^5H^5Az;$$

Acétylène. Acide cyanhydrique. Pyridine.

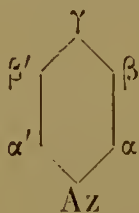
mais son expérience n'a pu être répétée.

On sait combien la formule de Kékulé a permis d'expliquer simplement les phénomènes d'isomérie dans la série aromatique ; l'hypothèse de Körner a été aussi féconde en résultats dans la série pyridique que celle de Kékulé dans la série aromatique proprement dite.

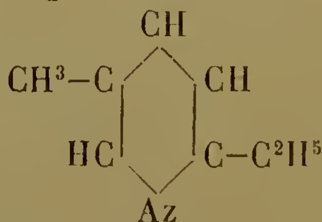
Étant admise l'hypothèse de Körner, on peut considérer la pyridine comme un dérivé monosubstitué de la benzine (Az au lieu de CH) ; les isoméries seront donc réglées par les mêmes lois que dans la série aromatique. Il y aura autant de pyridines monosubstituées que de benzines bisubstituées, c'est-à-dire trois.

Il y aura donc trois picolines ou méthylpyridines ; il y a trois éthylpyridines, toutes les trois connues, et il peut y avoir six diméthylpyridines, comme il peut y avoir six diméthylnitrobenzines par exemple.

Pour distinguer les différents isomères, on a admis une notation spéciale qui consiste à désigner par des lettres grecques les sommets de l'hexagone autre que l'azote :

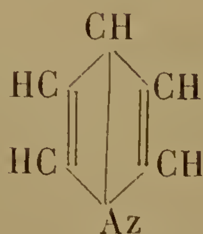


Ainsi la collidine qui a pour formule :

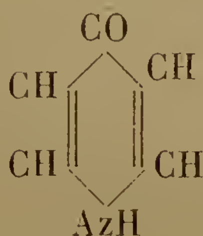


s'appellera l'α *éthylβ'méthylpyridine*.

On a proposé récemment de remplacer la formule de Körner par une autre



qui rend mieux compte de la transformation en pyridines de corps nommés pyridones, qui ont pour constitution



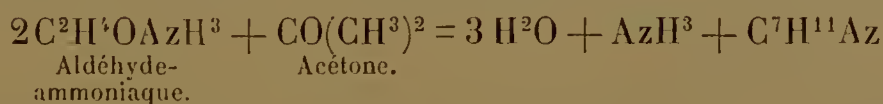
Cette raison ne nous paraît pas suffisante pour modifier la formule de la pyridine qui s'adapte mieux à la plupart des synthèses et à l'isomérie des dérivés de substitution de ce composé.

On a trouvé des bases pyridiques dans certains produits pyrogénés tels que l'huile animale de Dippel et le goudron de houille; on les a signalés à l'état de traces ou d'impuretés dans l'alcool amylique, l'esprit-de-bois brut et l'ammoniaque.

On a transformé en composés pyridiques certains alcaloïdes naturels : la cinchonine (Gréville William), la nicotine (Cahours et Étard), la pipérine (Hofmann); l'acide coménique de l'opium, l'acide chélidonique, l'acide citrique (Plöchl) et l'acide malique (von Leckmann) ont été transformés en dérivés de la pyridine.

Enfin un grand nombre de méthodes de synthèses directes ont contribué à enrichir la série déjà nombreuse des produits de substitution de la pyridine.

Hantzsch a généralisé, en la modifiant un peu, la méthode que Bæyer et Ador avaient employée pour la préparation de la collidine. La méthode consiste à faire réagir sur l'aldéhyde-ammoniaque une aldéhyde, une acétone ou un acide acétonique (1).



$$2C^2H^4OAzH^3 + CO(CH^3)^2 = 3\,H^2O + AzH^3 + C^7H^{11}Az$$

Aldéhyde-ammoniaque. Acétone.

Plöchl a aussi obtenu des résultats analogues en traitant ces

(1) Ciamician et Weidel expliquent la formation des bases de l'huile de Dippel par l'action de l'ammoniaque et des amines sur l'acroléine provenant de la décomposition de la glycérine des corps gras

mêmes corps par le chlorhydrate d'ammoniaque à haute température.

Paal et Straner ont étendu cette méthode aux diacétones de formule générale :

$$-CO-CH-CH-CH-CO-$$

en faisant réagir sur elles l'ammoniaque ou une amine.

Le procédé de synthèse que Skraup a indiqué pour la quinoléine et qui a permis d'obtenir un si grand nombre de composés de cette série a été appliqué par Zanoni à la série pyridique ; ce savant a préparé la β picoline en distillant un mélange d'acétamide et de glycérine avec l'anhydride phosphorique.

Ladenburg a indiqué un moyen pour obtenir des pyridines substituées à l'aide de bases plus simples. Il consiste à chauffer à 100° l'iodoéthylate par exemple de la première base, pour le transformer en iodhydrate de la base éthyl substituée ; la substitution se fait dans ce cas à la place α et à la place γ, ce qui fait que l'on obtient un mélange de deux isomères.

Hofmann a préparé des bases dihydropyridiques, que le plus faible oxydant transforme en bases pyridiques en faisant bouillir avec de l'eau et de la potasse la combinaison d'une base pyridique et d'un iodure alcoolique : il se dégage de l'oxygène dans cette réaction :

$$\underset{\text{Iodométhylate de pyridine.}}{C^5H^5Az\,CH^3I} + KHO = O + KI + \underset{\text{Dihydropicoline.}}{C^5H^5(CH^3)AzH.}$$

Un procédé de synthèse extrêmement intéressant a été découvert par Ciamician et Dennstedt. Il consiste à traiter le pyrrol potassé par un dérivé trisubstitué du méthane au moins deux fois chloré ; le chloroforme leur a fourni une chloropyridine ; ils ont montré que c'était la β chloropyridine, qui était déja connue.

$$\underset{\text{Pyrrol.}}{C^4H^5Az} + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} = \underset{\text{Chloropyridine.}}{C^5H^4ClAz} + 2HCl$$

Enfin l'action de l'oxychlorure de carbone sur les dérivés cupriques de certains acides acétoniques a donné des dérivés substitués du pyridone, que la poudre de zinc peut transformer en pyridines substituées.

PROPRIÉTÉS DU NOYAU PYRIDIQUE.

1230. — Les bases pyridiques sont des bases tertiaires ; elles fixent très facilement les iodures alcooliques, mais le traitement du

produit d'addition ainsi obtenu par la potasse alcoolique ne donne pas naissance à une base substituée; de plus elles s'unissent à l'acide monochloracétique pour former des bétaïnes.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, elles fixent tantôt deux, tantôt six atomes d'hydrogène en donnant naissance à des bases secondaires, c'est-à-dire contenant un groupe AzH; un procédé détourné, l'oxydation ménagée des hexahydrures, a permis la préparation de dérivés tétrahydrogénés qui sont aussi des bases secondaires. Quand l'hydrogénation est poussée aussi loin que possible, il se forme de l'ammoniaque et un carbure de la série grasse.

La réaction d'Hofmann que nous avons décrite plus haut et qui sert à préparer des bases dihydropyridiques subtituées est tout à fait caractéristique de la série pyridique.

Une propriété très remarquable du noyau pyridique est sa résistance à l'oxydation; l'acide nitrique même fumant est sans action sur lui; jusqu'ici il a été impossible de l'oxyder directement sans le brûler complètement.

Les halogènes agissant directement sur les bases pyridiques donnent des produits de substitution.

Le sodium agit sur les bases pyridiques d'une manière tout à fait spéciale; il a une action à la fois polymérisante et hydrogénante; avec la pyridine il donne à la fois un dipyridyle et une dipyridine $C^{10}H^{10}Az^2$.

Anderson, qui a découvert les bases que nous allons décrire et qui les a soigneusement étudiées, leur a trouvé une propriété très curieuse et très générale. Quand on fait bouillir avec de l'eau le chloroplatinate d'une base pyridique $C^nH^{2n-5}Az,HCl)^2PtCl^4$, il perd 2HCl et devient $(C^nH^{2n-5}Az)^2PtCl^4$, qu'on appelle *sel modifié*.

Quand la transformation n'a pas été complète, le sel primitif et le sel modifié se combinent à molécules égales; mais la combinaison moléculaire qui prend naissance se décompose à la longue et finit par se transformer complètement en sel modifié. Cette réaction est absolument caractéristique de la série pyridique.

EXTRACTION DES BASES DE L'HUILE DE DIPPEL.

1231. — Anderson qui a découvert la pyridine a indiqué pour l'extraire de l'huile animale de Dippel la méthode suivante : l'huile est agitée avec de l'acide sulfurique étendu de deux volumes

d'eau, qui dissout les bases en laissant les goudrons. Outre ces goudrons, l'huile contient encore du pyrrol et de l'aniline, dont il importe de se débarrasser. La solution acide est portée à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de pyrrol. On s'en assure en plaçant de temps en temps dans les vapeurs aqueuses un morceau de bois de pin humecté d'acide chlorhydrique; l'opération est terminée quand le bois ne rougit plus. Le liquide est alors filtré, puis décomposé par la soude caustique et distillé aussi longtemps que la vapeur d'eau entraîne des bases. On sature ensuite le liquide de potasse solide, en ayant soin que la température ne s'élève pas, ce qui pourrait faire perdre une partie des bases les plus volatiles, et on décante les bases qui viennent à la surface. Pour se débarrasser de l'aniline, on ajoute aux bases de l'acide nitrique concentré et on chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition. L'aniline seule est détruite; on précipite alors par l'eau, on filtre et l'on sature de nouveau le liquide clair avec la potasse. L'huile décantée contient encore beaucoup d'eau qu'on lui enlève au moyen de la potasse solide. Il est absolument nécessaire que les bases soient parfaitement sèches avant d'être soumises à la distillation fractionnée.

On a reconnu depuis Anderson que les bases pyridiques n'étaient pas, par son procédé, entièrement débarrassées du pyrrol qu'elles contiennent; il est bon, si on veut le faire disparaître complètement, d'y ajouter, une fois qu'elles ont subi le traitement que nous venons de décrire, quelques morceaux de potassium, qui ont le double avantage d'achever d'une manière absolue la dessiccation et de former avec le pyrrol une combinaison non volatile. Si l'on distille alors, il passe seulement un mélange de bases pyridiques.

Les bases pyridiques sont soumises à la distillation fractionnée. On recueille la portion qui passe aux environs de 115° et on la rectifie à plusieurs reprises; on obtient ainsi de la pyridine parfaitement pure.

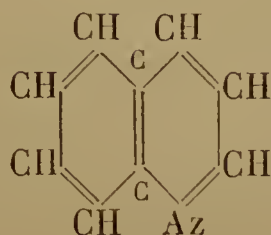
On met à part les portions supérieures d'où la distillation permettra d'isoler les autres bases pyridiques qui y ont été découvertes par Anderson.

PYRIDINE.

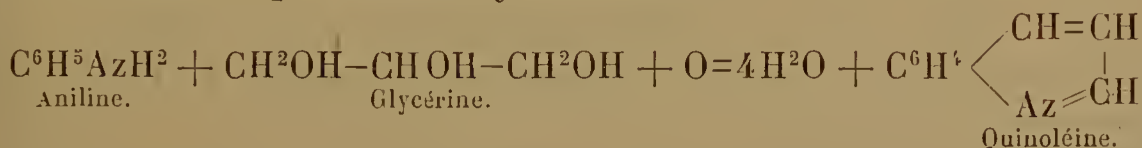
Le procédé d'extraction que nous venons d'indiquer est long et pénible et par conséquent coûteux; on préfère actuellement, pour

la préparation industrielle de la pyridine, la préparer synthétiquement.

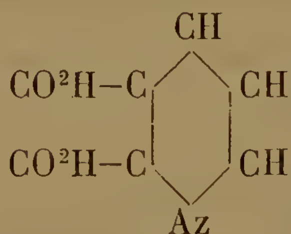
On n'a pas encore fait de synthèse directe de la pyridine qui soit industrielle ; mais il existe un procédé très ingénieux de synthèse indirecte qui permet de l'obtenir facilement. Il existe une base, appelée la quinoléine, qui est à la pyridine ce que la naphtaline est à la benzine, et qui par suite a pour formule :



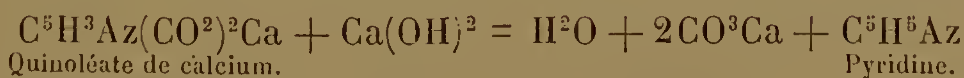
Cette base se prépare de synthèse par la méthode indiquée par Skraup, en distillant un mélange d'aniline, de glycérine, de nitrobenzine et d'acide sulfurique ; la nitrobenzine servant d'oxydant et l'acide sulfurique de déshydratant :



Quand on oxyde la quinoléine par le permanganate de potassium, son noyau benzinique est brûlé, et il se forme un acide dicarbopyridique que l'on appelle acide quinoléique :



Si l'on calcine le sel de chaux de cet acide quinoléique avec un excès de chaux éteinte, il se forme du carbonate de calcium et il distille un mélange d'eau et de pyridine, d'où la potasse solide permet d'extraire la pyridine :



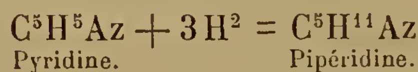
La pyridine est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur désagréable et très pénétrante. Elle bout à 115° et possède à 0° une densité de 0,9858. On n'a pas pu la solidifier.

La pyridine est miscible à l'eau en toutes proportions; mais

la potasse et la soude la séparent de cette solution. C'est une base énergique, qui bleuit le papier de tournesol et donne avec l'acide chlorhydrique d'abondantes fumées blanches. Elle précipite à froid les sels de zinc, de fer, de manganèse et d'aluminium.

Le chlore se dissout dans la pyridine en la transformant en chlorhydrate de trichloro-pyridine; le brome n'agit pas à froid, mais à chaud, il donne un mélange de pyridine monobromée et de dibromopyridine. En présence d'eau, l'action est différente; il se forme un bromhydrate de dibromure de pyridine. Les agents d'oxydation, l'acide nitrique même fumant, l'acide chromique sont sans action sur la pyridine.

Ladenburg a réussi à l'hydrogéner en la traitant par le sodium et l'alcool; il l'a transformée en pipéridine :



$$\underset{\text{Pyridine.}}{C^5H^5Az} + 3H^2 = \underset{\text{Pipéridine.}}{C^5H^{11}Az}$$

Le sodium a sur la pyridine une action toute spéciale : il la polymérise en donnant un mélange de dipyridyle $C^{10}H^8Az^2$ et de dipyridine $C^{10}H^{10}Az^2$.

Elle n'a pas jusqu'ici d'emploi industriel, on a essayé, en médecine, d'inhalations de vapeur de pyridine pour combattre la phthisie.

SELS DE PYRIDINE.

1232. — La pyridine donne avec les acides forts des combinaisons énergiques et très stables. Ses sels sont en général très solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils ont tendance à former avec les sels métalliques des sels doubles et cristallisables.

Le *chlorhydrate*, extrêmement déliquescent, est encore plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il est soluble dans l'éther.

Le *chloroplatinate* cristallise en prismes aplatis, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, très solubles dans l'eau bouillante. Comme tous les chloroplatinates pyridiques, il présente la réaction d'Anderson; au bout de quelques heures d'ébullition de sa solution, il se précipite une poudre jaune dont la formation n'est complète qu'au bout de cinq à six jours. Lorsqu'on filtre avant la fin de la réaction, il se dépose de belles lamelles d'un jaune d'or.

L'iodéthylate prend naissance en abandonnant quelques jours

un mélange de pyridine et d'iodure d'éthyle. Il cristallise en tables fusibles au-dessous de 100°. L'oxyde d'argent et l'eau donnent avec le sel un hydrate qui se combine aux acides avec formation de sels cristallisés ; c'est une base extrêmement énergique.

DIHYDROPYRIDINE.

1233. — Nous avons dit que l'hydrogénation directe permettait de transformer les bases pyridiques en dihydrures ; pour la pyridine, l'opération se fait plus facilement en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique la β bromopyridine. La dihydropyridine est une base forte, très instable et très facilement oxydable, qui bout à 111-113° ; c'est une base secondaire.

En traitant par le brome une solution concentrée de chlorhydrate de pyridine, Hofmann a obtenu un produit d'addition $C^5H^5AzBr^2$, qui à une douce chaleur se dédouble en ses composants.

PIPÉRIDINE.

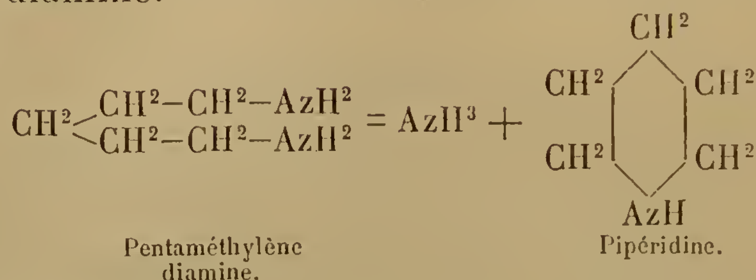
1234. — La pipéridine a été découverte par M. Cahours. Il l'a obtenue par la distillation de la *pipérine* avec la potasse aqueuse. La pipérine est elle-même un alcaloïde faible qui existe dans le poivre d'où on l'extrait en le faisant macérer dans l'alcool après l'avoir épuisé par l'eau.

M. Wertheim prépare la pipéridine en distillant l'extrait alcoolique de poivre en présence de potasse. Le produit distillé est incolore et contient de l'eau, de l'ammoniaque et une huile essentielle dont on le débarrasse par décantation. On transforme ensuite les deux bases en chlorhydrates, qu'on traite par l'alcool ; le chlorhydrate de pipéridine y est seul soluble. On le fait cristalliser, on le distille avec la potasse caustique et on obtient la pipéridine pure.

La pipéridine est un liquide incolore, doué d'une odeur à la fois poivrée et ammoniacale ; elle est très volatile et donne des fumées blanches avec l'acide chlorhydrique. Elle se mélange à l'eau en toutes proportions et bout à 106°.

Hofmann est le premier qui ait essayé de rattacher les pipéridines à la série pyridique ; en traitant la pipéridine par le brome, il réussit à obtenir des pyridines bromées et de petites quantités de pyridine.

La synthèse de la pyridine a été faite par Ladenburg, de deux manières différentes : en hydrogénant la pyridine par le sodium et l'alcool, et en chauffant brusquement le chlorhydrate de pentaméthylène-diamine.



Pentaméthylène diamine. Pipéridine.

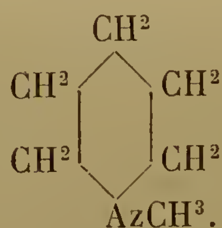
Cette synthèse directe et la synthèse en partant de la pyridine ne peuvent laisser aucun doute sur sa constitution.

La pipéridine est, comme le montre sa formule, une base secondaire ; traitée par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique, elle donne naissance à un dérivé nitrosé.

Il est assez difficile de la transformer en pyridine par oxydation ; le brome et l'air ont surtout donné à Hofmann une dibromoxypyridine, que nous décrirons plus tard.

Le sodium polymérise la pipéridine et la transforme en dipyridine.

Les iodures alcooliques se fixent à froid et très facilement sur la pipéridine ; quand on décompose par la potasse l'iodométhylate de pipéridine par exemple, on obtient une méthylpipéridine :



Cette nouvelle base fixe encore l'iodure de méthyle et le composé devrait être indécomposable par la potasse ; mais si l'on chauffe assez fort, on obtient des méthylamines et des hydrocarbures, le pyrilène et le pipérylène, produits par la décomposition complète et la molécule pipéridique.

Le chlorhydrate de pipéridine cristallise sous forme de longs prismes incolores, très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool.

PIPÉRINE.

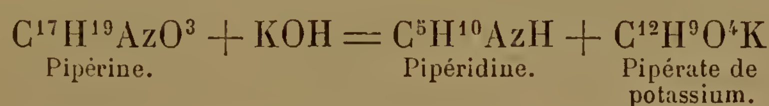
1235. — Le composé le plus important qui se rattache à la

pipéridine est la pipérine, qui a été découverte en 1819, par Œrstedt dans les différentes variétés de poivre.

Pour l'obtenir on fait digérer le poivre grossièrement pulvérisé et déjà épuisé par l'eau froide avec de l'alcool à 80°. On distille l'alcool et le résidu est lavé à l'eau froide et repris par de l'alcool additionné d'un peu de chaux éteinte (1/16 du poids du poivre employé). On filtre ensuite et on concentre ; la pipérine se dépose ; enfin on la lave à l'éther et on la fait cristalliser dans l'alcool additionné de noir animal lavé.

La pipérine cristallise en prismes incolores, fondant à 100°. Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther ; l'alcool bouillant la dissout abondamment. La solution est neutre et optiquement inactive.

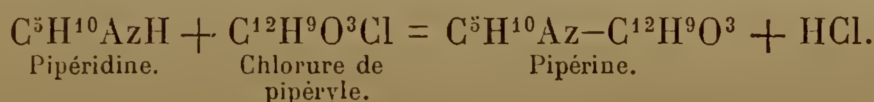
Quand on distille la pipérine avec la potasse, il se forme du pipérate de potassium, et il distille de la pipéridine :



$$C^{17}H^{19}AzO^{3} + KOH = C^{5}H^{10}AzH + C^{12}H^{9}O^{4}K$$

Pipérine. Pipéridine. Pipérate de potassium.

Inversement, on reproduit la pipérine en mélangeant des solutions benzéniques de pipéridine et de chlorure de pipéryle :



$$C^{5}H^{10}AzH + C^{12}H^{9}O^{3}Cl = C^{5}H^{10}Az{-}C^{12}H^{9}O^{3} + HCl.$$

Pipéridine. Chlorure de pipéryle. Pipérine.

La pipérine est donc une espèce d'amide substituée ; la pipéridine, base secondaire, remplaçant l'ammoniaque.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE LA PYRIDINE.

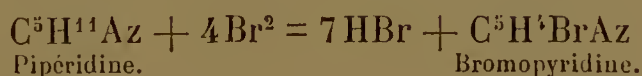
1236. — Les dérivés chlorés de la pyridine sont assez mal connus ; Hofmann, en traitant le pyrrol potassium par le chloroforme, a obtenu une chloropyridine bouillant à 148° :



$$C^{4}H^{4}AzK + CHCl^{3} = KCl + HCl + C^{5}H^{4}ClAz$$

Pyrrol potassé. Chloroforme. Chloropyridine.

Les dérivés bromés, mieux connus, ont été préparés par l'action directe du brome sur la pyridine ou sur son produit d'hydrogénation, la pipéridine :

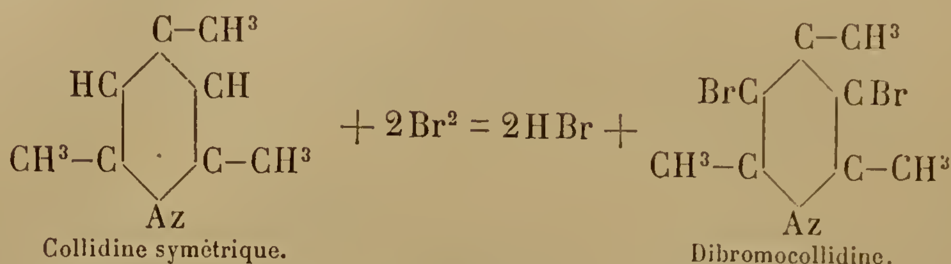


$$C^{5}H^{11}Az + 4Br^{2} = 7HBr + C^{5}H^{4}BrAz$$

Pipéridine. Bromopyridine.

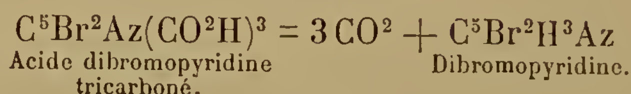
Le composé monobromé prend encore naissance dans l'action du bromoforme sur le pyrrol en présence d'un excès de potasse ; c'est un liquide incolore, bouillant à 169°.

Dans l'action du brome sur la pyridine ou la pipéridine, il se produit en même temps un dérivé dibromé fusible à 111°, où les deux atomes de brome occupent les situations ββ'; ce même composé se produit en effet lorsque l'on traite la collidine symétrique par le brome :



Collidine symétrique. Dibromocollidine.

que l'on oxyde la dibromocollidine, et que l'on décompose par la chaleur l'acide tricarboné qui se forme :

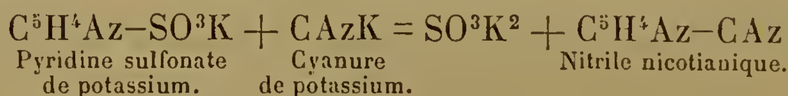


$$C^5Br^2Az(CO^2H)^3 = 3\,CO^2 + C^5Br^2H^3Az$$

Acide dibromopyridine tricarboné. Dibromopyridine.

Cette réaction importante montre que la substitution du brome dans la pyridine s'effectue de préférence en situation β et fixe la constitution de la monobromopyridine.

Lorsque l'on chauffe pendant longtemps la pyridine avec trois ou quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré, on obtient un *acide pyridine* monosulfoné $C^5H^4Az\ SO^3H$ où le groupe SO^3H occupe encore la situation β; en effet lorsque l'on le chauffe avec du cyanure de potassium, il se produit du nitrile nicotianique dont la constitution est connue :



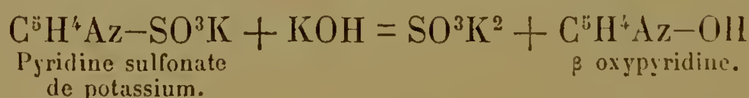
$$C^5H^4Az{-}SO^3K + CAzK = SO^3K^2 + C^5H^4Az{-}CAz$$

Pyridine sulfonate de potassium. Cyanure de potassium. Nitrile nicotianique.

Lorsque l'on emploie pour cette préparation l'acide sulfurique fumant, on obtient un acide disulfoné cristallisé en fines aiguilles très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcol et l'éther.

OXYPYRIDINES.

1237. — La β *oxypyridine* peut être préparée par fusion avec la potasse du pyridine sulfonate de potassium :



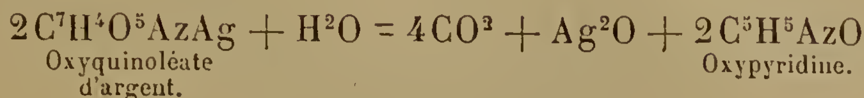
$$C^5H^4Az{-}SO^3K + KOH = SO^3K^2 + C^5H^4Az{-}OH$$

Pyridine sulfonate de potassium. β oxypyridine.

On recueille le produit qui distille, et on le purifie par cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi des lames fusibles à 124°5.

donnant avec l'eau de brome un bromhydrate de bromure $C^5H^2Br^2OHAz,HBr$ fusible à 58°.

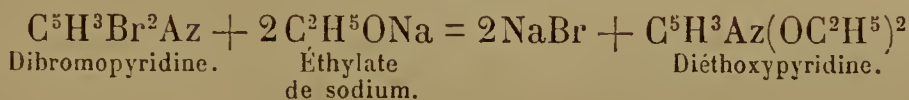
L'α *oxypyridine* se produit quand on décompose par la chaleur l'oxyquinoléate d'argent :



$$2C^7H^4O^5AzAg + H^2O = 4CO^2 + Ag^2O + 2C^5H^5AzO$$

Oxyquinoléate d'argent. — Oxypyridine.

On peut convertir la dibromopyridine en dioxypyridine, en la chauffant pendant plusieurs jours avec de l'éthylate de sodium ; il se forme une diéthoxypyridine :



$$C^5H^3Br^2Az + 2C^2H^5ONa = 2NaBr + C^5H^3Az(OC^2H^5)^2$$

Dibromopyridine. — Éthylate de sodium. — Diéthoxypyridine.

que l'acide iodhydrique décompose en iodure d'éthyle et *dioxypyridine.*

Ce dernier composé forme des cristaux incolores, solubles dans l'eau bouillante, les acides et les carbonates alcalins, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther. Il brunit à 230° et fond à 237° en se décomposant ; sa solution aqueuse colore le chlorure ferrique en rouge brun.

Son éther diéthylique $C^5H^3Az(OC^2H^5)^2$ est liquide et bout à 245° en se décomposant.

α PICOLINE $C^5H^4(CH^3)Az$.

1238. — On retire du goudron animal au moyen de la distillation fractionnée un mélange d'α et de β picolines. On les transforme en chloroplatinates que l'on purifie par cristallisations. Le chloroplatinate d'α picoline pur est alors traité par l'hydrogène sulfuré, qui précipite le platine à l'état de sulfure ; il ne reste plus qu'à décomposer le chlorhydrate en solution par la potasse ou la soude, séparer et sécher la base et enfin la rectifier. On a obtenu de cette manière une α picoline qui bout à 129-130° et dont la densité à 6° est 0,96559.

L'α picoline qu'on extrait du goudron de houille n'a pu jusqu'ici être obtenue avec la même pureté, car le point d'ébullition qu'on lui a trouvé est situé plus haut à 132-133°.

Cette base a des propriétés physiques et chimiques tout à fait comparables à celles de la pyridine ; c'est une base incolore, d'odeur forte, saturant énergiquement les acides. L'acide nitrique

ainsi que les oxydants énergiques la transforment en acide picolique ou pyridine α carbonique.

L'α picoline donne un dérivé tétrahydrogéné ou pipécoléine et un autre hexahydrogéné ou pipécoline.

L'α *pipécoléine* a été préparée par Ladenburg par l'oxydation du chlorhydrate d'α pipécoline par le brome.



$$C^6H^{13}Az + Br^2 = 2HBr + C^6H^{11}Az$$

Pipécoline. Pipécoléine.

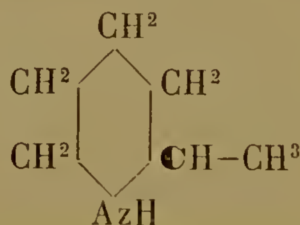
Le produit est ensuite décomposé par la soude et distillé dans la vapeur d'eau. Les bases qui distillent sont transformées en chlorhydrates, ceux-ci évaporés et traités par le ferrocyanure de potassium qui donne un précipité qu'on recueille et qu'on lave avec quelques gouttes d'eau. Ce précipité est ensuite distillé avec de la potasse. Ce procédé de préparation peut d'ailleurs s'appliquer à la préparation de presque toutes les bases de la série pipéridéique qui sont actuellement connues.

L'α pipécoléine est un liquide à odeur très désagréable, bouillant à 125-127°, dont le poids spécifique à 0° est 0,8801. Le ferrocyanure, le picrate, le chloromercurate et le chloroaurate de cette base sont insolubles.

On obtient la pipécoline en réduisant l'α picoline par le sodium et l'alcool.

C'est un liquide incolore, à forte odeur de pipéridine, d'une densité de 0,8601 à 0°, bouillant à 118-119°.

D'après la théorie de Lebel et Vant'Hoff, l'α pipécoline doit pouvoir se dédoubler en deux bases : l'une déviant à droite, l'autre déviant à gauche le plan de polarisation de la lumière :



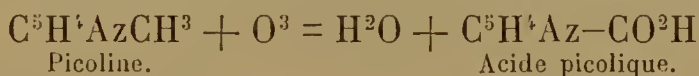
En effet l'atome de carbone qui est en α est uni à H, CH^3, CH^2 et AzH ; c'est donc un atome de carbone dyssimétrique. L'expérience a été entreprise et réussie par Ladenburg. Il prépare le bitartrate droit de l'α pipécoline inactive, obtenue au moyen de l'α picoline inactive ; il en fait une solution saturée et y projette un très petit cristal de bitartrate droit de conicine. Il se forme une cristallisa-

tion abondante, et les cristaux décomposés par la soude donnent naissance à une α pipécoline ayant un pouvoir rotatoire à droite $\alpha_D = 21°, 74$.

Les eaux-mères traitées de même ont donné une base lévogyre ayant un pouvoir rotatoire de — 19°.

ACIDE PICOLIQUE.

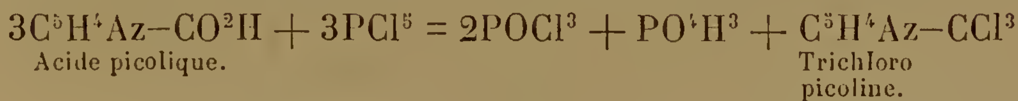
1239. — L'acide picolique a été découvert par Weidel en oxydant par une solution étendue et bouillante de permanganate de potasse le mélange des picolines de l'huile de Dippel. Il se forme en même temps dans cette oxydation un autre acide monocarbopyridique, l'acide nicotianique. L'acide picolique est le produit unique de l'oxydation de l'α picoline pure.



$$\underset{\text{Picoline.}}{C^5H^4AzCH^3} + O^3 = H^2O + \underset{\text{Acide picolique.}}{C^5H^4Az{-}CO^2H}$$

Il cristallise en fines aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Il fond à 134,5-136° et se sublime sans décomposition. Il est caractérisé par son sel de cuivre, qui est en grands cristaux bleu-violets à reflets métalliques très reconnaissables.

L'action d'un excès du perchlorure de phosphore sur l'acide picolique donne une trichloro α picoline $C^5H^4Az{-}CCl^3$.

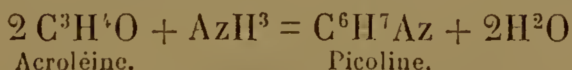


$$\underset{\text{Acide picolique.}}{3C^5H^4Az{-}CO^2H} + 3PCl^5 = 2POCl^3 + PO^4H^3 + \underset{\text{Trichloro picoline.}}{C^5H^4Az{-}CCl^3}$$

En employant 5 molécules de perchlorure, on obtient le même corps chloré qui par saponification fournit de l'*acide chloropicolique* et des acides plus chlorés. L'acide dichloropicolique, chauffé avec l'acide iodhydrique concentré, se transforme en un mélange d'acide picolique et d'acide hexahydropicolique.

β PICOLINE.

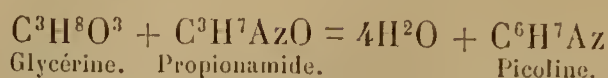
1240. — La β picoline a été obtenue de synthèse par Bæyer dans la distillation de l'acroléine-ammoniaque :



$$\underset{\text{Acroléine.}}{2\,C^3H^4O} + AzH^3 = \underset{\text{Picoline.}}{C^6H^7Az} + 2H^2O$$

et par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le tribromure d'allyle. Zanoni a obtenu la même base en distillant un mélange de glycérine, de propionamide et d'anhydride phosphorique, par

extension de la méthode qui a permis à Skraup de réaliser la synthèse de la quinoléine :



$$C^3H^8O^3 + C^3H^7AzO = 4H^2O + C^6H^7Az$$

Glycérine. Propionamide. Picoline.

La β picoline se trouve mélangée à l'α picoline dans l'huile animale de Dippel ; Hœhr l'a récemment obtenue à l'état de pureté par distillation de la strychnine avec la chaux. C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, bouillant à 140°,1. Son chloroplatinate est plus soluble que celui de l'α picoline, ce qui a permis de les séparer par cristallisation fractionnée.

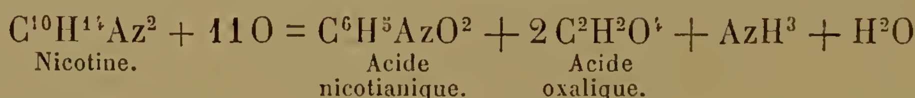
L'hydrogénation de la β picoline en solution alcoolique par le sodium fournit la β pipécoline, bouillant à 124–126°.

La β pipécoline ne possède pas de pouvoir rotatoire ; ce qui s'accorde avec l'hypothèse de Lebel et Vant'Hoff.

ACIDE β PYRIDINE CARBONIQUE (*acide nicotianique*).

1241. — Cet acide a été obtenu par Huber en oxydant la pyridine brute au moyen d'un mélange d'acides sulfurique et chromique. Weidel l'a reproduit en même temps que l'acide picolique en oxydant par le permanganate de potassium la picoline de l'huile animale de Dippel. On peut les séparer à l'état de sels de cuivre, le picolate étant un peu soluble et le nicotianate tout à fait insoluble.

Le procédé le plus commode pour l'obtenir réside dans l'oxydation de la nicotine par le permanganate de potassium :



$$C^{10}H^{14}Az^2 + 11O = C^6H^5AzO^2 + 2C^2H^2O^4 + AzH^3 + H^2O$$

Nicotine. Acide nicotianique. Acide oxalique.

on dissout 10 grammes de nicotine pure dans 2 litres d'eau, et à cette liqueur on ajoute par petites portions une solution de 60 grammes de permanganate de potassium dans 2 litres d'eau. On filtre pour séparer l'oxyde de manganèse, puis on évapore. On dessèche et on reprend par l'alcool absolu, qui laisse le carbonate de potassium; la solution alcoolique abandonne par évaporation le nicotianate de potasse à l'état cristallin (Laiblin). On transforme alors le sel de potassium en sel de cuivre insoluble que l'on décompose par H^2S. La solution aqueuse, débarrassée du sulfure de cuivre et bouillie avec du noir animal, abandonne les cristaux par concentration et refroidissement.

L'acide nicotianique pur se présente sous forme d'aiguilles très solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles à froid. Il fond à 230° et commence à se sublimer à 150°. Distillé avec un excès de chaux, il donne de la pyridine.

L'acide nicotianique fournit un grand nombre de dérivés de substitution chlorés et hydroxylés, qui ne présentent qu'un faible intérêt.

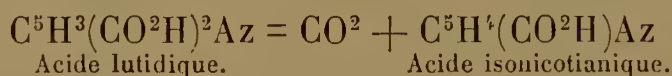
O. Fischer a préparé le nitrile nicotianique en distillant un mélange de pyridine β sulfonate de baryum et de cyanure de potassium. Il cristallise sous forme de belles aiguilles blanches fusibles à 48-49°, solubles dans les dissolvants neutres. L'acide chlorhydrique concentré le transforme à 115° en acide nicotianique.

γ PICOLINE.

1242. — La γ picoline ne se trouve pas dans les produits qui fournissent les deux autres picolines, mais on la prépare de synthèse en partant de l'iodo-méthylate de pyridine et en la chauffant à 300° pendant une heure. Il se forme en même temps un peu d'α picoline. La synthèse des trois picolines a donc été faite.

La γ picoline a pour densité à 0°, 0,9708, elle bout à 144-145° ; par oxydation elle fournit l'acide isonicotianique.

L'acide qui lui correspond, ou *acide isonicotianique* $C^5H^4(CO^2H)Az$ peut être obtenu par oxydation de la γ picoline. Il se forme également dans la décomposition pyrogénée de l'acide lutidique :



$$\underset{\text{Acide lutidique.}}{C^5H^3(CO^2H)^2Az} = CO^2 + \underset{\text{Acide isonicotianique.}}{C^5H^4(CO^2H)Az}$$

Il se dépose de sa solution aqueuse en aiguilles fusibles à 305° ; il précipite les solutions de nitrate d'argent et d'acétate de cuivre. Son *sel d'ammonium* $C^6H^4AzO^2AzH^4$ forme des aiguilles incolores anhydres; le sel de calcium $(C^6H^4AzO^2)^2$ Ca,$2H^2O$ perd son eau à 170°. Cet acide peut en outre former des sels définis avec les acides ; ainsi il forme un chlorhydrate $(C^6H^5AzO^2)$ HCl, cristallisé en prismes clinorhombiques.

LUTIDINES.

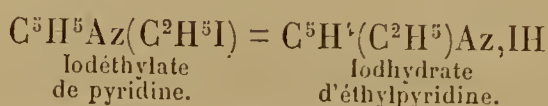
Anderson a retiré de l'huile animale de Dippel une base C^7H^9Az à laquelle il donna le nom de *lutidine*. Depuis, de nombreuses

bases isomères appartenant à la série de la pyridine ont été découvertes et désignées également sous le nom de lutidines.

Ces bases peuvent être rangées en deux catégories, les *éthylpyridines* $C^5H^4(C^2H^5)Az$ et les *diméthylpyridines* $C^5H^3(CH^3)^2Az$.

ÉTHYLPYRIDINES.

1243. — Lorsque l'on chauffe à 300° l'iodéthylate de pyridine, il subit une transposition moléculaire et se convertit en iodhydrate d'éthylpyridine :



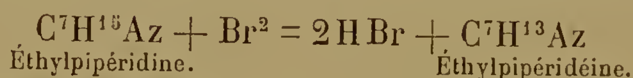
$$C^5H^5Az(C^2H^5I) = C^5H^4(C^2H^5)Az,IH$$

Iodéthylate de pyridine. — Iodhydrate d'éthylpyridine.

La base obtenue est un mélange des dérivés α et β que l'on peut séparer par cristallisation fractionnée des chloraurates.

L'α *éthylpyridine* bout à 148°,5 et a pour densité à 0° 0,9495. Par hydrogénation, elle donne l'α éthylpipéridine $C^7H^{15}Az$ qui bout à 142°,5 ; par oxydation, elle donne l'acide picolique.

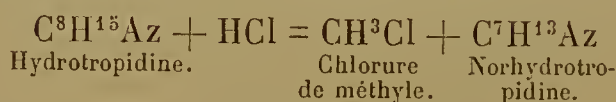
Lorsque l'on traite l'α éthylpipéridine par le brome, elle perd 2 atomes d'hydrogène et donne l'α éthylpipéridéine :



$$C^7H^{15}Az + Br^2 = 2HBr + C^7H^{13}Az$$

Éthylpipéridine. — Éthylpipéridéine.

base secondaire bouillant à 149°, soluble dans l'eau. On connaît un isomère de cette base qui n'en diffère que par la place occupée par la double liaison, la *norhydrotropidine*, obtenue par l'action du gaz chlorhydrique sur l'hydrotropidine :



$$C^8H^{15}Az + HCl = CH^3Cl + C^7H^{13}Az$$

Hydrotropidine. — Chlorure de méthyle. — Norhydrotropidine.

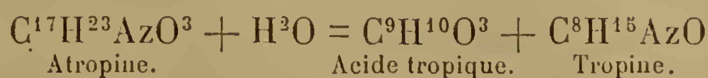
Ce composé, qui est également une base secondaire, est solide. fond à 60° et bout à 61° ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La β *éthylpyridine* se rencontre dans les produits de distillation sèche de plusieurs alcaloïdes naturels ; c'est un liquide incolore, bouillant à 166° ; enfin la γ *éthylpyridine*, dont nous avons indiqué plus haut le mode de préparation, bout à 152-155°.

TROPINE.

1244. — A la norhydrotropidine se rattache une base importante, la *tropine*, qui est un produit de dédoublement d'un alcaloïde naturel, l'atropine.

La tropine s'obtient en chauffant l'atropine en vase clos, soit avec l'eau de baryte, soit avec l'acide chlorhydrique étendu qui agissent comme agents d'hydratation :

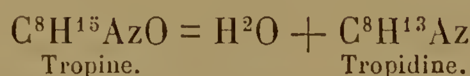


$$C^{17}H^{23}AzO^3 + H^2O = C^9H^{10}O^3 + C^8H^{15}AzO$$

Atropine. Acide tropique. Tropine.

Elle cristallise en lamelles incolores fusibles à 61°,5, bouillant à 229°; c'est une base énergique, un peu soluble dans l'eau et l'alcool, précipitant les sels de cuivre et d'argent et formant des sels bien cristallisés.

Lorsque l'on la chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré ou avec l'acide sulfurique étendu de 3 fois son volume d'eau, elle perd une molécule d'eau, et se convertit en une base non oxygénée, la *tropidine* :

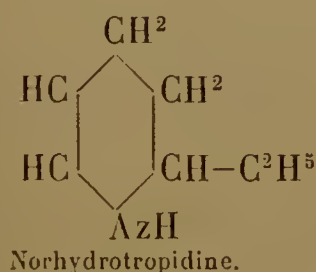


$$C^8H^{15}AzO = H^2O + C^8H^{13}Az$$

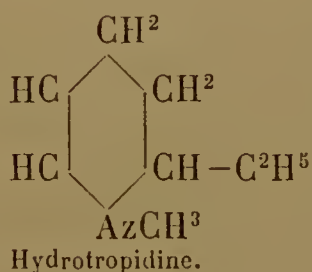
Tropine. Tropidine.

Celle-ci bout à 162° ; elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique, mais la solution se décompose lorsque l'on l'évapore, sans que l'on puisse obtenir de chlorhydrate cristallisé.

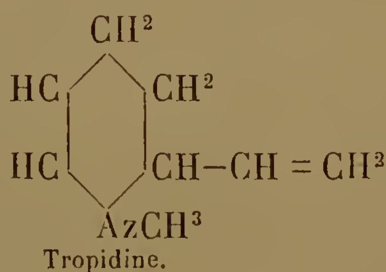
Traitée par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, la tropidine fixe H^2 et se convertit en *hydrotropidine* $C^8H^{15}Az$, bouillant à 167°, plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, et formant des sels bien cristallisés; enfin cette dernière base se scinde par l'action du gaz chlorhydrique sec en norhydrotropidine dont la constitution nous est connue et chlorure de méthyle. Il s'en suit que l'on peut attribuer à ces bases les constitutions suivantes :



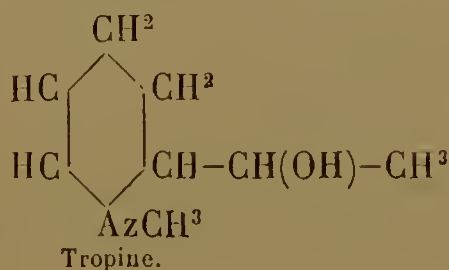
Norhydrotropidine.



Hydrotropidine.



Tropidine.



Tropine.

La seule incertitude qui subsiste dans ces formules est dans la place occupée par la double liaison qui subsiste dans la molécule.

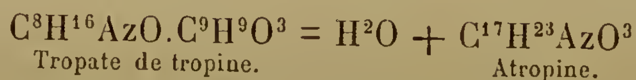
ATROPINE $C^{17}H^{23}AzO^{3}$

1245. — L'*atropine* est répandue dans les différents organes de la belladone, mais principalement dans la racine. Elle a été découverte simultanément par MM. Geiger et Heiss, mais elle fut obtenue à l'état de pureté pour la première fois par M. Mein.

Pour la préparer on traite la belladone divisée par 10 parties d'eau aiguisée d'acide sulfurique, on clarifie, puis on évapore à 100°. Le résidu est repris par l'alcool; au bout de vingt-quatre heures, on filtre puis on évapore encore à 100°. Le nouveau résidu, lavé avec du pétrole léger et rendu alcalin par l'ammoniaque, est agité avec du chloroforme. Après lavage à l'eau de la solution chloroformique, on l'évapore et il laisse comme résidu l'atropine pure (Günther).

Ladenburg a effectué la synthèse partielle de l'atropine en faisant réagir l'acide chlorhydrique étendu sur le tropate de tropine.

Ce sel, obtenu à l'aide de l'acide tropique et de la tropine, cristallise en cristaux incolores, très solubles dans l'eau et ne possédant aucune des propriétés de l'atropine. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il perd une molécule d'eau et donne l'atropine :



$$\underset{\text{Tropate de tropine.}}{C^{8}H^{16}AzO.C^{9}H^{9}O^{3}} = H^{2}O + \underset{\text{Atropine.}}{C^{17}H^{23}AzO^{3}}$$

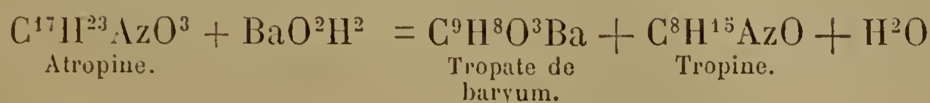
L'atropine de synthèse est identique à l'atropine naturelle, mais sa synthèse n'est pas totale puisque celle de la tropine n'a pas été faite.

L'hyoscyamine, isomère de l'atropine, se dédouble également en acide tropique et tropine, mais Ladenburg, en les recombinant, a obtenu non de l'hyoscyamine, mais de l'atropine. Le même savant a aussi reconnu que la *duboisine* n'était qu'une combinaison moléculaire d'hyoscyamine et d'atropine.

Elle cristallise en aiguilles soyeuses de forme prismatique ; elle possède une saveur âcre et amère ; pure elle est incolore et inodore. Elle fond à 90° et se volatilise à 140° en se décomposant partiellement. Elle est très soluble dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther et dans l'eau froide.

L'atropine, quand on la brûle, répand l'odeur de l'acide benzoïque, elle en fournit quand on l'oxyde par le bichromate de

potassium et l'acide sulfurique. La baryte au-dessus de 100° la dédouble en tropine et en acide tropique :



$$\underset{\text{Atropine.}}{C^{17}H^{23}AzO^3} + BaO^2H^2 = \underset{\text{Tropate de baryum.}}{C^9H^8O^3Ba} + \underset{\text{Tropine.}}{C^8H^{15}AzO} + H^2O$$

L'atropine est un poison violent, elle est narcotique et possède à un haut degré la propriété de dilater la pupille. A la dose de 1 centigramme, elle détermine chez l'homme des accidents morbides. Elle est employée en médecine à l'état de sulfate neutre.

De tous ses sels le sulfate est le plus important. On l'obtient pur par le procédé de M. Maître. Il consiste à faire le mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 10 d'alcool et à y ajouter une solution d'atropine dans l'éther pur et sec. Le sulfate d'atropine, insoluble dans l'éther, se dépose. Il cristallise en aiguilles diluées, incolores et réunies en aigrettes. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool. Le chloraurate fond à 135°.

HYOSCYAMINE.

1246. — L'hyoscyamine est une base isomère de l'atropine qu'on extrait en même temps qu'elle de la belladone. A l'état de pureté, elle fond à 108-109°, formant des aiguilles incolores très solubles dans l'alcool, mais peu solubles dans l'éther. Elle donne un chloraurate fusible à 159°.

Quand on la dédouble par une lessive de soude, on obtient les mêmes produits que dans le traitement de l'atropine. Ladenburg a pu les reconstituer et a obtenu non pas de l'hyoscyamine, mais de l'atropine.

La transformation peut d'ailleurs se faire d'une manière plus simple. En chauffant de l'hyoscyamine pendant 5 heures à 109-110°, un degré au-dessous de son point de fusion, elle se transforme en atropine. Cette transformation se fait quantitativement à la température ordinaire en présence d'une trace d'alcali.

Quant aux autres alcaloïdes de la belladone, la *belladonine*, la *daturine*, Ladenburg a reconnu qu'ils étaient des mélanges d'atropine et d'hyoscyamine ; la *duboisine* est de l'hyoscyamine presque pure.

COCAINE $C^{17}H^{21}AzO^4$.

1247. — Nous devons rattacher aux diméthylpyridines la *cocaïne* et son produit de dédoublement, l'*ecgonine*.

La cocaïne a été retirée par Niemann des feuilles de Coca (*Erythroxylon coca*); on épuise ces feuilles par l'eau à 60 ou 80°, on précipite la solution par le sous-acétate de plomb, on se débarrasse de l'excès de plomb par le carbonate de soude, et on épuise par l'éther la liqueur filtrée; l'éther est distillé, et le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, puis purifié par cristallisation fractionnée.

La cocaïne cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 98°, non volatils sans décomposition. Elle est un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions ont une saveur amère prononcée.

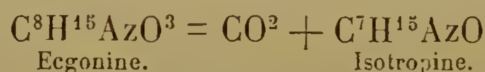
Chauffée avec l'acide chlorhydrique concentré, elle se dédouble en acide benzoïque, alcool méthylique, et une nouvelle base, l'*ecgonine*.



$$\underset{\text{Cocaïne.}}{C^{17}H^{21}AzO^{4}} + 2H^{2}O = \underset{\text{Ecgonine.}}{C^{9}H^{15}AzO^{3}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{7}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^{4}O}$$

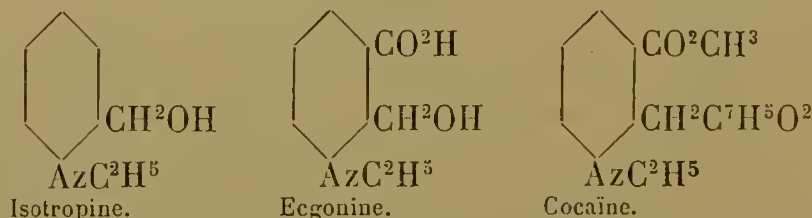
Inversement, la synthèse partielle de la cocaïne a pu être réalisée en chauffant en tube scellé de l'ecgonine, de l'anhydride benzoïque et de l'iodure de méthyle (Skraup, Merz).

L'ecgonine cristallise en prismes obliques contenant une molécule d'eau de cristallisation qu'elle perd à 100°. Elle fond à 198° en se décomposant; chauffée, elle perd de l'acide carbonique et donne une base isomérique avec la tropine, l'*isotropine :*



$$\underset{\text{Ecgonine.}}{C^{8}H^{15}AzO^{3}} = CO^{2} + \underset{\text{Isotropine.}}{C^{7}H^{15}AzO}$$

Enfin, cette dernière, chauffée avec l'acide chlorhydrique concentré, perdrait du chlorure d'éthyle. Aussi peut-on attribuer à ces bases les formules suivantes (Calmels) :



Isotropine. Ecgonine. Cocaïne.

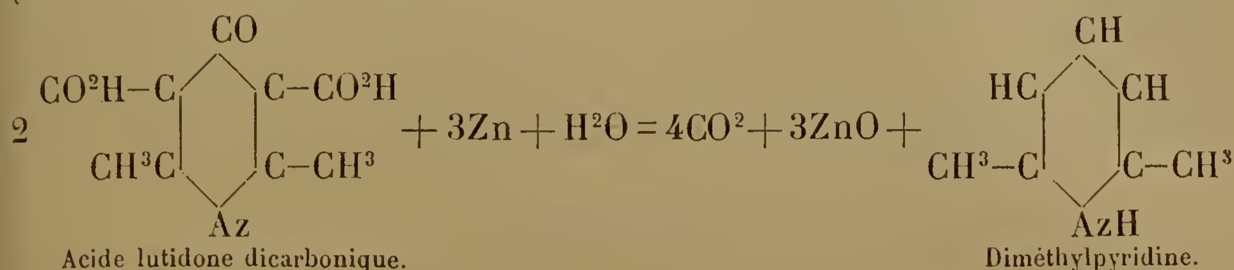
Seule, la place occupée par les groupes $CH^{2}OH$ et $CO^{2}H$ n'est pas établie avec certitude.

DIMÉTHYLPYRIDINES.

1248. — Parmi les six diméthylpyridines théoriquement pos-

sibles, trois seulement sont connues; toutefois on connaît les six acides dicarbonés que la théorie prévoit.

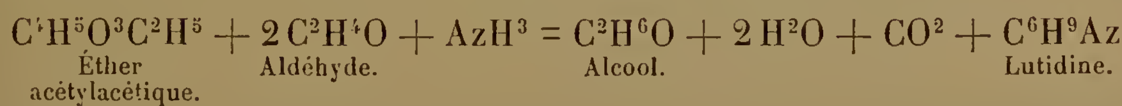
L'$\alpha\alpha$ *diméthylpyridine* a été retirée par Ladenburg des lutidines de l'huile animale de Dippel. Elle se produit encore lorsque l'on traite l'acide lutidone dicarbonique (§ 1195) par la poudre de zinc (Conrad et Guthzeit).



Acide lutidone dicarbonique. Diméthylpyridine.

Cette diméthylpyridine bout à 142°. Par oxydation, elle fournit l'acide *dipicolique* ou *pyridine* $\alpha\alpha$ *dicarbonique* $C^5H^3(CO^2H)^2Az$, fusible à 226°.

L'$\alpha\ \gamma$ *diméthylpyridine* forme la majeure partie de la lutidine de l'huile de Dippel (Anderson); elle se produit quand on traite l'éther acétylacétique par l'aldéhyde-ammoniaque :

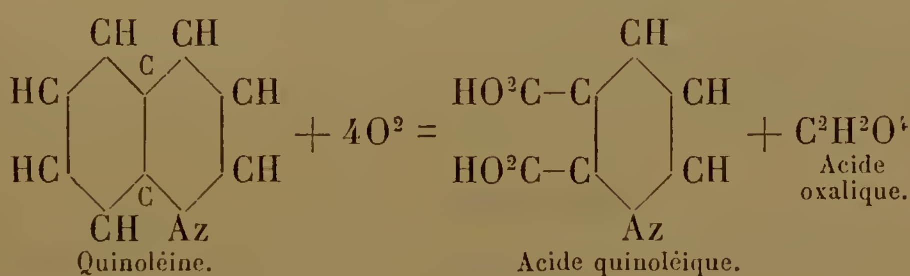


$$C^4H^5O^3C^2H^5 + 2\,C^2H^4O + AzH^3 = C^2H^6O + 2\,H^2O + CO^2 + C^6H^9Az$$

Éther acétylacétique. Aldéhyde. Alcool. Lutidine.

Elle bout à 156°. Par oxydation, elle fournit d'abord l'acide γ *méthylpicolique* $C^5H^3(CH^3)\gamma(CO^2H)\alpha$ Az fusible vers 300°, puis l'*acide lutidique* $C^5H^3(CO^2H)^2\alpha\gamma$ Az fusible à 234°.

L'*acide quinoléique* $C^5H^3(CO^2H)^2\ \alpha\beta$ Az se forme quand on oxyde à froid la quinoléine par le permanganate de potassium.



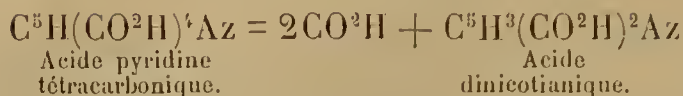
Quinoléine. Acide quinoléique.

Cet acide cristallise en tables fusibles à 228-230°. Lorsque l'on chauffe à l'air son sel d'argent, il absorbe de l'oxygène et se transforme en oxyquinoléate d'argent.

Dans l'oxydation des lutidines de l'huile animale de Dippel au moyen du permanganate, Weidel et Herzig ont obtenu l'acide *isocinchoméronique* ou *pyridine* $\alpha\ \beta'$ *dicarbonique*. Il fond à 237°.

Les deux derniers acides pyridine dicarboniques sont : l'*acide dinicotianique* ou $\beta\ \beta'$ pyridine dicarbonique, qui se forme quand

on chauffe avec précaution l'acide pyridine tétracarbonique symétrique :



$$C^5H(CO^2H)^4Az = 2CO^2H + C^5H^3(CO^2H)^2Az$$

Acide pyridine tétracarbonique. — Acide dinicotianique.

Il fond au dessus de 285° en se décomposant et donnant un sublimé d'acide nicotianique, et l'*acide cinchoméronique* $C^5H^3(CO^2H)^2$ $\beta\gamma$ Az obtenu par Weidel dans l'oxydation de la quinine ou de la cinchonine par l'acide azotique. Il fond à 250° et se décompose à une température plus élevée en donnant de l'acide isonicotianique.

COLLIDINES.

1249. — On désigne sous le nom de *collidines* les bases de la série pyridique répondant à la formule brute $C^8H^{11}Az$. Leur isomérie devient beaucoup plus compliquée ; elles sont en effet au nombre de 22, savoir :

3 propylpyridines,
3 isopropylpyridines,
10 méthyléthylpyridines,
6 triméthylpyridines.

La plus importante est certainement l'α propylpyridine dont le dérivé tétra hydrogéné constitue la conicine, ou alcaloïde de la ciguë. L'α propylpyridine a été obtenue par Hofmann en distillant la conicine avec du zinc en poudre.



$$C^8H^{15}Az = 3H^2 + C^8H^{11}Az$$

Conicine. — Conyrine.

Cette base, encore désignée sous le nom de *conyrine*, bout à 160° ; les agents d'hydrogénation la transforment aisément en conicine.

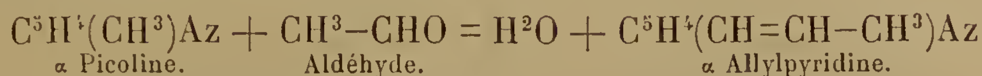
CONICINE $C^8H^{15}Az$.

1250. — Cette base a été retirée en 1827 par Giesecke des fruits de la ciguë (*Conium maculatum*), où elle existe mélangée de méthylconicine $C^9H^{17}Az$ et de conhydrine $C^8H^{17}AzO$.

Pour la préparer, on écrase les graines de ciguë avec de l'eau, on ajoute de la potasse caustique, et on distille tant que la liqueur passe alcaline. Le produit distillé est saturé par l'acide sulfurique étendu, agité avec l'éther pour enlever une huile non alcaline, puis évaporé à sec au bain-marie. Le résidu est repris par un mélange de 2 parties d'alcool et de 1 partie d'éther

qui dissout le sulfate de conicine et laisse le sulfate d'ammonium, et la solution alcoolique étendue d'eau est chauffée pour chasser l'alcool. Le liquide constitue une solution aqueuse pure de sulfate de conicine ; on y ajoute de la potasse et on la distille ; le liquide huileux qui se sépare, séché sur la potasse et fractionné dans le vide, fournit la conicine pure.

La synthèse de cette base a été réalisé par Ladenburg en traitant l'α picoline par la paraldéhyde.



$$C^5H^4(CH^3)Az + CH^3{-}CHO = H^2O + C^5H^4(CH{=}CH{-}CH^3)Az$$

α Picoline. Aldéhyde. α Allylpyridine.

L'allylpyridine qui se produit, dissoute dans l'alcool, puis traitée par le sodium, se convertit en conicine.

La conicine est un liquide incolore, jaunissant au contact de l'air, bouillant à 168° sous la pression normale ; sa densité à 0° est 0,886 ; elle est peu soluble dans l'éther et dans l'eau froide, moins soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool.

La conicine naturelle est dextrogyre ; celle obtenue de synthèse est inactive ; toutefois elle est dédoublable ; lorsque l'on met un cristal de bitartrate de conicine naturelle dans une solution concentrée du même sel de la base de synthèse, celui-ci détermine une abondante cristallisation d'un sel ayant le même pouvoir rotatoire ($\alpha_D = + 13° 87$) que la base naturelle ; les eaux mères renferment une conicine lévogyre.

La conicine est une base énergique ; ses solutions bleuissent fortement le tournesol ; elle donne des fumées blanches lorsque l'on en approche une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique.

Les sels de conicine sont généralement très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, mais assez solubles dans l'alcool éthéré.

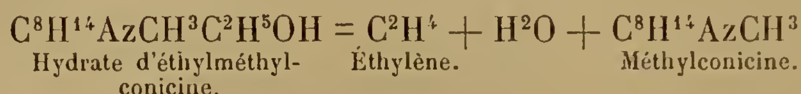
Le *chlorhydrate* $C^8H^{15}Az, HCl$ cristallise en lames incolores, déliquescentes, se colorant en rouge, puis en bleu au contact de l'air.

Le *chloroplatinate* $(C^8H^{15}Az,HCl)^2PtCl^4$ forme des prismes quadratiques peu solubles à froid, très solubles dans l'alcool bouillant.

La conicine peut être reconnue aux réactions suivantes : elle donne avec le sulfate de cuivre un précipité peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; l'acide chlorhydrique sec lui communique une coloration pourpre qui passe au bleu indigo.

La conicine est une base secondaire ; aussi se combine-t-elle

avec les iodures alcooliques ; ainsi, avec l'iodure d'éthyle et la potasse, on obtient l'éthyle conicine qui est un liquide huileux. C'est une base tertiaire qui s'unit encore avec l'iodure de méthyle en formant un iodure d'ammonium quaternaire, cristallisé en lames solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Traité par l'oxyde d'argent humide, il fait la double décomposition et donne l'hydrate de méthyléthylconicine. Ce dernier se décompose par ébullition de sa solution d'après l'équation :



$$C^8H^{14}AzCH^3C^2H^5OH = C^2H^4 + H^2O + C^8H^{14}AzCH^3$$

Hydrate d'éthylméthylconicine. — Éthylène. — Méthylconicine.

La *méthylconicine* se rencontre aussi dans la conicine de la ciguë, mais ne peut guère en être séparée par distillation. Lorsque l'on traite le mélange par l'iodure d'éthyle, on obtient de l'iodure d'éthylméthylconicine, cristallisé et facile à séparer de l'iodéthylate de conicine qui reste liquide.

CONHYDRINE $C^8H^{17}AzO$.

1251. — Wertheim a retiré des fleurs de la ciguë un alcaloïde oxygéné, la *conhydrine*, qui n'en diffère que par les éléments d'une molécule d'eau. Pour la préparer, on épuise ces fleurs par l'acide sulfurique étendu, on sursature le liquide par la chaux, puis on le distille. Le liquide distillé est neutralisé exactement par l'acide sulfurique, évaporé à consistance sirupeuse, repris par l'alcool qui dissout les sulfates de conicine et de conhydrine ; on filtre et on chasse l'alcool par évaporation. Le résidu est additionné de potasse, agité avec de l'éther qui s'empare des bases et les abandonne par évaporation ; enfin, on les sépare en les fractionnant dans un courant d'hydrogène.

Purifiée par cristallisations dans l'éther, la conhydrine fond à 126°,5 et bout à 226°,3 ; elle est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

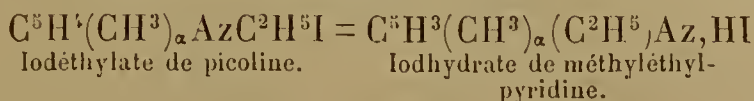
Par les agents de déshydratation, elle fournit deux bases isomériques avec la conicine, l'α et la β *conicéine ;* la première fond à + 16°, et donne un picrate insoluble dans l'alcool froid ; la deuxième fond à 41° ; son picrate est assez soluble dans l'alcool.

La conhydrine, traitée par l'acide iodhydrique à 150°, se convertit en iodoconicine, qui, réduite par le zinc et l'acide chlorhydrique, régénère la conicine.

MÉTHYLÉTHYLPYRIDINES.

1252. — La théorie prévoit l'existence de dix bases répondant à la formule $C^5H^3(CH^3)(C^2H^5)Az$. Six sont connues avec certitude.

L'α *méthyl*, α *éthylpyridine* se prépare en même temps que le dérivé γ éthylé, lorsque l'on chauffe à 380° l'iodéthylate d'α picoline :

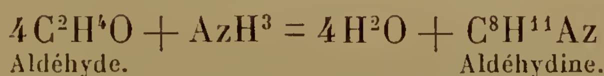


$$C^5H^4(CH^3)_\alpha AzC^2H^5I = C^5H^3(CH^3)_\alpha(C^2H^5)Az,HI$$

Iodéthylate de picoline. — Iodhydrate de méthyléthyl-pyridine.

La première bout à 162° ; la base γ à 177°.

L'α *éthyl* β *méthylpyridine* a été obtenu de synthèse par Bæyer et Ador en chauffant l'aldéhydate d'ammoniaque avec de l'urée à 130° :



$$4C^2H^4O + AzH^3 = 4H^2O + C^8H^{11}Az$$

Aldéhyde. — Aldéhydine.

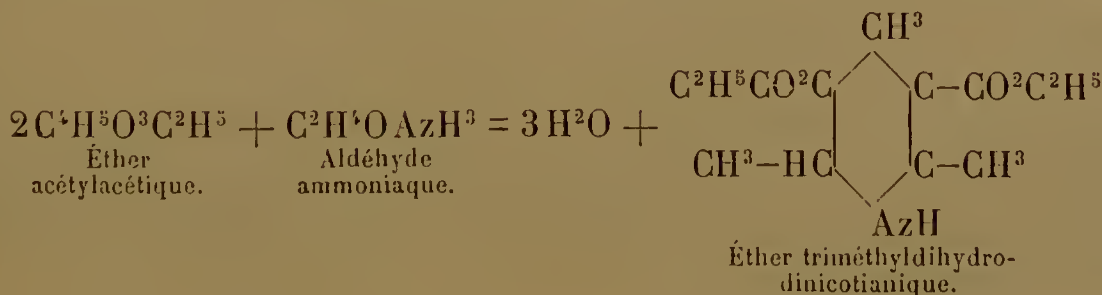
En réalité, l'urée n'intervient pas dans la réaction et on a même de meilleurs rendements en remplaçant l'urée par l'alcool. Ce mode de préparation avec l'aldéhydate d'ammoniaque lui a valu le nom d'*aldéhydine*. Wurtz a obtenu la même base dans la décomposition de l'aldol-ammoniaque par la chaleur. C'est une base incolore, bouillant à 176° ; elle est peu soluble dans l'eau. Par oxydation, elle se convertit, d'abord en acide β picoline α carbonique, puis en acide isocinchoméronique.

On trouve dans la collidine de l'huile de Dippel l'α *éthyl* γ *méthylpyridine*, bouillant à 178°, donnant à l'oxydation l'acide lutidique, en même temps que la β *éthyl* α *méthylpyridine* (α collidine) qui bout à 179° et donne par oxydation de l'acide isocinchoméronique.

La β *éthyl* γ *méthylpyridine* se rencontre dans le produit de la distillation sèche de la cinchonine et de la brucine. Par oxydation ménagée, elle donne l'acide homonicotianique, puis l'acide cinchoméronique. Elle bout à 196°.

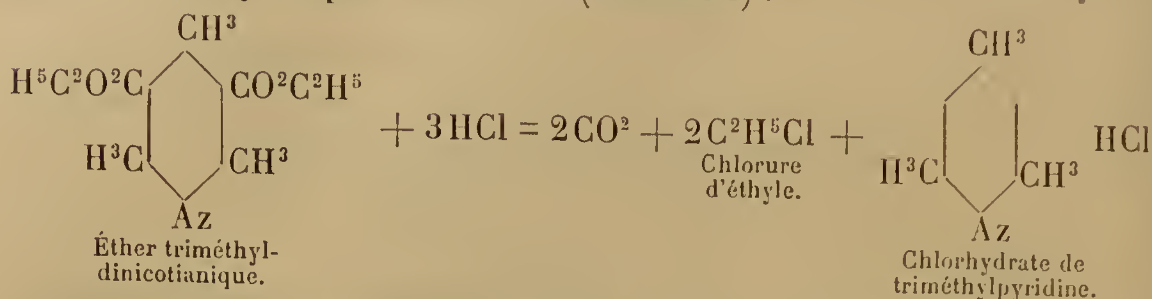
TRIMÉTHYLPYRIDINES.

1253. — Une seule des triméthylpyridines offre de l'intérêt; c'est la triméthylpyridine symétrique. Elle prend naissance lorsque l'on traite l'éther acétylacétique par l'aldéhyde ammoniaque :



Éther triméthyldihydrodinicotianique.

puis que l'on oxyde l'éther formé par le chlorure ferrique qui lui enlève 2 atomes d'hydrogène, et enfin qu'on le chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré (Hantsch) :



Cette base est liquide. Elle bout à 175°. Par oxydation elle donne l'acide pyridine tricarbonique symétrique. Enfin il faut rattacher aux bases de cette série une dihydrocollidine $C^8H^{13}Az$, que MM. A. Gautier et Etard ont retirée des matières albuminoïdes en putréfaction ; elle bout à 210° et est oxydée même par les plus faibles agents d'oxydation.

ISOPROPYLPYRIDINES.

1254. — Deux seulement des trois isopropylpyridines que la théorie prévoit sont connues ; elle ont été obtenues par l'action de la chaleur sur l'iodisopropylate de pyridine (Ladenburg et Schrader).

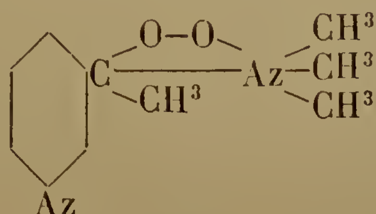
L'α *isopropylpyridine* bout à 166°; son chloroplatinate fond à 206°.

L'α γ *isopropylpyridine* bout à 158° ; elle est peu soluble dans l'eau; sa densité à 0° est 0,948. Elle forme un chloroplatinate très soluble et un chloraurate fusible à 70°.

La β isopropylpyridine n'est pas connue, mais on connait l'acide pyridine lactique correspondant qui se produit dans le dédoublement d'un alcaloïde naturel, la *pilocarpine.*

La pilocarpine a été retirée du *Jaborandi* (*pilocarpus pinnatifolius*), par M. Hardy. On fait un extrait aqueux des feuilles et des tiges, on l'évapore à consistance sirupeuse, et on reprend par l'alcool ; la solution est évaporée, le résidu dissous dans l'eau, puis précipité par l'acétate de plomb ammoniacal ; on élimine l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, et par concentration il se dépose des cristaux d'acétate de pilocarpine. Pour le purifier, on le redissout dans l'eau, on y ajoute du chlorure mercurique qui précipite un sel double peu soluble ; enfin on élimine le mercure par l'hydrogène sulfuré, et on fait cristalliser le chlorhydrate de pilocarpine.

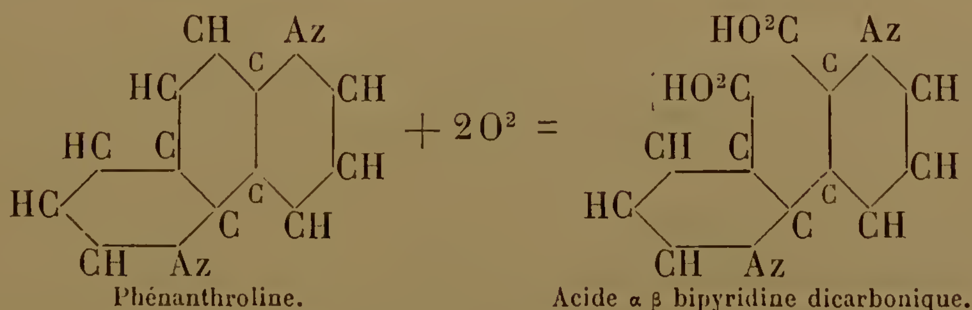
La base libre est incolore, visqueuse, soluble dans l'eau et l'alcool ; son pouvoir rotatoire α_D varie avec le dissolvant ; il est + 127° en solution chloroformique ; + 103° en solution alcoolique, et + 8°,35 en solution chlorhydrique. Chauffée brusquement à 150°, elle perd de la triméthylamine et donne une nouvelle base, la *jaborine*. Les agents d'hydratation la dédoublent en triméthylamine et acide β pyridinolactique (Hardy et Calmels). On peut donc envisager la pilocarpine comme la bétaïne de cet acide et lui attribuer la formule :



La substitution a bien lieu en situation β, car l'oxydation par le permanganate, soit de cet acide, soit de la pilocarpine elle-même fournit de l'acide nicotianique.

BIPYRIDYLES.

1255. — De même que deux molécules de benzine peuvent se souder avec perte de deux atomes d'hydrogène et production de biphényle, de même deux molécules de pyridine peuvent s'unir en donnant les *bipyridyles*. Ceux-ci peuvent exister sous six modifications isomériques suivant la position occupée par les deux atomes de carbone directement unis. Parmi ces composés, il en est deux dont la constitution est connue, ce sont les α β et β β bipyridyles, obtenus en distillant avec la chaux les acides bipyridyles carboniques que l'on obtient dans l'oxydation au moyen du permanganate de la phénanthroline et de la pseudophénanthroline.



Phénanthroline. Acide α β bipyridine dicarbonique.

L'α β *bipyridyle* bout à 287-289°. C'est un liquide huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

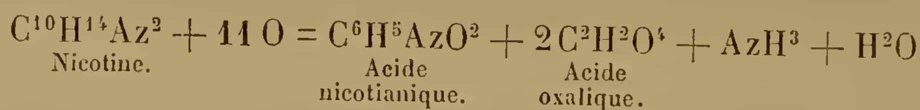
Le β β *bipyridyle*, obtenu de même avec la pseudophénanthro-

line, est un liquide épais, bouillant à 292°, très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

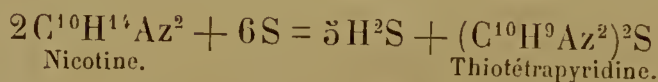
A ce composé nous devons rattacher la *nicotine* $C^{10}H^{14}Az^2$, alcaloïde liquide contenu dans le tabac. La matière première la plus avantageuse pour la préparation de cette substance est le jus de tabac qui en renferme jusqu'à 20 grammes par litre. On le distille dans un courant de vapeur d'eau avec la chaux éteinte, on neutralise le liquide distillé par l'acide sulfurique étendu, on concentre la liqueur et on l'épuise par l'éther qui dissout diverses huiles odorantes, puis on distille le liquide avec de la soude. Enfin on sépare la nicotine par addition de potasse au liquide distillé, on la sèche sur la potasse solide et on la rectifie.

C'est un liquide incolore, bouillant à 134°, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité à 0° est 1,011. Elle est lévogyre, tandis que ses sels sont dextrogyres.

La nicotine est une base puissante, formant des sels bien définis avec les acides ; elle précipite les solutions de la plupart des sels métalliques. Avec l'iode et le brome, elle donne des produits d'addition bien cristallisés. Oxydée par le permanganate de potassium, elle fournit presque uniquement de l'acide nicotianique (Laiblin) et de l'acide oxalique :


$$\underset{\text{Nicotine.}}{C^{10}H^{14}Az^2} + 11\,O = \underset{\text{Acide nicotianique.}}{C^6H^5AzO^2} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{2\,C^2H^2O^4} + AzH^3 + H^2O$$

Lorsque l'on la chauffe avec du soufre, elle donne de la thiotétrapyridine :


$$\underset{\text{Nicotine.}}{2\,C^{10}H^{14}Az^2} + 6\,S = 5\,H^2S + \underset{\text{Thiotétrapyridine.}}{(C^{10}H^9Az^2)^2S}$$

et celle-ci, chauffée avec du cuivre, perd son soufre et se convertit en *isobipyridine* $C^{10}H^{10}Az^2$, bouillant à 275° (Cahours et Etard).

Le γγ *bipyridyle* se forme en même temps que la bipyridine correspondante $C^{10}H^{10}Az^2$, lorsque l'on traite la pyridine par le sodium. Le premier fond à 114° et bout à 305° ; l'oxydation le convertit en acide isonicotianique. Réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, il se transforme en *isonicotine* $C^{10}H^{14}Az^2$, qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 78°.

La γγ *bipyridine* est un liquide incolore, bouillant à 286°.

SPARTÉINE $C^{15}H^{26}Az^2$.

1256. — Cet alcaloïde peu volatil a été découvert par Stenhouse

dans le *Spartium scoparium*. C'est un liquide incolore, peu fluide, plus dense que l'eau et bouillant à 287° sous la pression ordinaire et à 180-182° sous une pression de 20 millimètres. Elle possède une odeur faible rappelant celle de l'aniline et une saveur extrêmement amère. Elle n'est que fort peu soluble dans l'eau, d'où le chlorure de sodium la précipite ; elle brunit lentement à l'air.

Pour la préparer on fait bouillir la plante avec de l'eau et l'on évapore la décoction : par refroidissement le résidu se prend en une gelée brun verdâtre qu'on reprend par de l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique. Les impuretés se précipitent et la spartéine reste en solution. On concentre cette solution et on la distille avec du carbonate de sodium jusqu'à ce qu'elle n'ait plus de réaction alcaline. Le liquide distillé est saturé exactement par l'acide chlorhydrique, évaporé au bain-marie et distillé sur la potasse solide. La spartéine passe sous forme d'un liquide épais qu'on rectifie à nouveau sur le sodium pour la déshydrater complètement.

L'acide nitrique concentré et bouillant la décompose : le produit de cette réaction, traité par le chlorure de chaux, est transformé en chlorpicrine. La spartéine, qui se comporte comme une diamine tertiaire, donne par oxydation par le permanganate de potassium un acide pyridine carboné qui n'a pas encore été déterminé.

L'iode en solution éthérée la transforme en un periodure $C^{15}H^{26}Az^{2}I^{3}$ qui cristallise dans l'alcool en belles aiguilles vertes.

La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique donne naissance à une hydrospartéine bouillant à 281-284°.

La spartéine, qui est très vénéneuse, jouit d'un fort pouvoir narcotique et a reçu quelques applications médicales.

PELLETIÉRINE, ISOPELLETIÉRINE, PSEUDOPELLETIÉRINE ET MÉTHYLPELLETIÉRINE.

1257. — Ces quatre alcaloïdes ont été extraits de l'écorce de grenadier. Cette écorce est mélangée avec un lait de chaux, puis épuisée par l'eau ; les liqueurs réunies sont ensuite agitées avec du chloroforme, qui est épuisé à son tour par un acide étendu en quantité strictement suffisante.

Les sels des quatre alcaloïdes sont séparés de cette dissolution

aqueuse par addition de carbonate de sodium, puis agitation de la liqueur avec le chloroforme. Le chloroforme dissout la pelletiérine et l'isopelletiérine ; les deux autres alcaloïdes restent dans la liqueur (Tanret).

Les deux premières bases sont séparées à l'état de sulfates; celui d'isopelletiérine est déliquescent, le second cristallisable.

Les deux autres se séparent facilement à l'état libre, la pseudopelletiérine cristallise, tandis que la méthylpelletiérine est liquide.

La *pelletiérine* $C^8H^{13}AzO$ est un liquide incolore, soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme et dans 20 fois son poids d'eau. Elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, ce qui la différencie de l'*isopelletiérine*, qui est inactive. Elle n'est pas précipitée par le chlorure de platine, mais elle réduit à chaud le chlorure d'or. Elle précipite par le tannin, l'eau de brome, l'iodure de potassium ioduré, l'iodocadmiate de potassium et l'acide phosphomolybdique. Elle donne une coloration verte par l'acide sulfurique et le bichromate de potassium.

L'isopelletiérine est un alcaloïde ressemblant beaucoup à la pelletiérine, se distinguant d'elle par la déliquescence de son sulfate et son absence de pouvoir rotatoire.

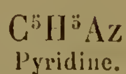
La *méthylpelletiérine* est liquide et bout à 215°.

La *pseudopelletiérine* $C^9H^{15}AzO$ prédomine dans les tiges, tandis que la pelletiérine est en plus grande quantité dans les racines. Elle fond à 46° et bout à 246°.

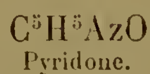
On a pu obtenir par la décomposition de ces bases des produits pyridiques, dont la nature n'a pas encore été exactement déterminée.

PYRIDONE.

1258. — A la série de la pyridine se rattache un groupe de corps oxygénés qui n'en diffèrent que par un atome d'oxygène en plus :

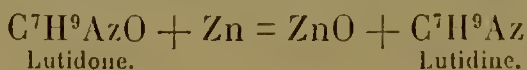


C^5H^5Az
Pyridine.



C^5H^5AzO
Pyridone.

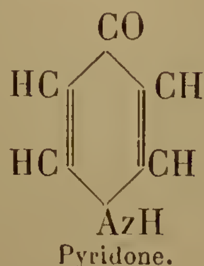
Traités par la poudre de zinc, ils perdent cet atome d'oxygène supplémentaire et se convertissent en composés pyridiques :



$$C^7H^9AzO + Zn = ZnO + C^7H^9Az$$

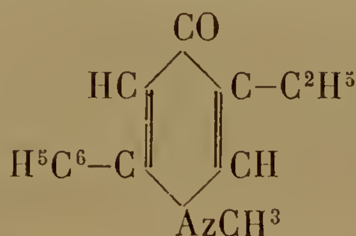
Lutidone. Lutidine.

Quelques-uns de ces composés ont pu être reproduits de synthèse, et celle-ci conduit à y admettre l'existence d'un groupe CO en situation γ et d'un groupe AzH. La seule formule qui convienne à ces composés serait donc :



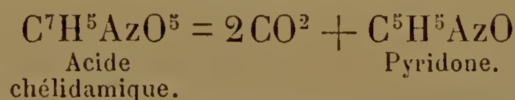
Pyridone.

La nomenclature des composés pyridoniques sera la même que celle des bases hydropyridiques; ainsi le composé



serait l'α' phényl,βéthyl Az méthylpyridone. On peut encore les désigner en remplaçant la terminaison *ine* des bases pyridiques par *one;* ainsi on dit : *picolone*, *lutidone*, etc.

La *pyridone* a été découverte par Lieben et Haitinger dans la distillation sèche de l'acide chélidamique :



$$C^7H^5AzO^5 = 2CO^2 + C^5H^5AzO$$

Acide chélidamique. Pyridone.

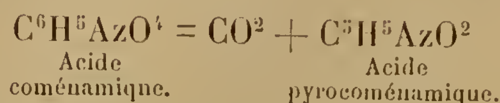
Le produit distillé est rectifié dans le vide, puis purifié par cristallisations dans l'eau. Il cristallise en grandes tables renfermant une molécule d'eau, fusibles à 66°; anhydre, elle fond à 148°,5, et bout à 250°. Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans le chloroforme, presque insoluble dans la benzine et dans l'éther. Les réducteurs sont sans action sur la pyridone; seule, la poudre de zinc le convertit en pyridine.

Le brome, l'acide azotique, attaquent facilement la pyridone et les corps de cette classe, en donnant des dérivés de substitution.

OXYPYRIDONES.

1259. — On connaît plusieurs oxypyridones qui sont : l'*acide pyroco-ménanique* $C^5H^5AzO^2,H^2O$, l'*acide pyroméeazonique* ou $\alpha\beta'$ dioxypyridone, la *pyroméeazone* ou pyridoquinone $C^5H^5O^3$, et l'*acide oxypyroméeazonique* $C^5H^5AzO^4$.

L'acide pyrocoménamique se prépare en chauffant pendant trois jours à 270° l'acide coménamique avec l'acide iodhydrique concentré :



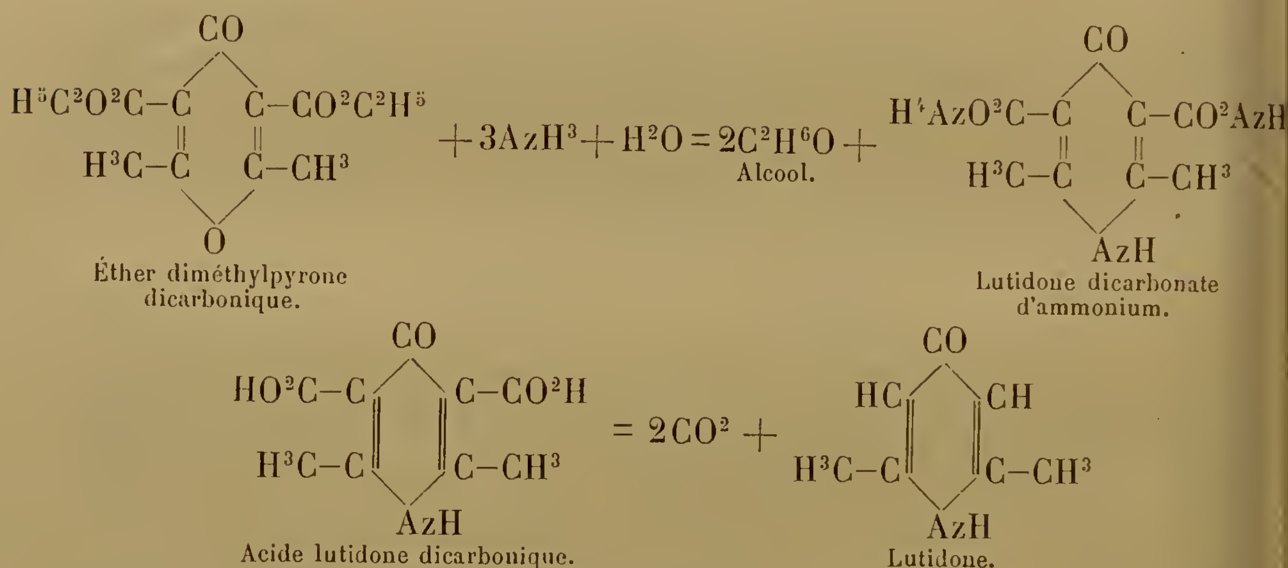
$$C^6H^5AzO^4 = CO^2 + C^5H^5AzO^2$$

Acide coménamique. Acide pyrocoménamique.

On évapore à sec le produit de la réaction, on le redissout dans l'eau froide, et on sépare l'acide pyrocoménamique par addition d'acétate d'ammonium. Il cristallise en longues aiguilles solubles dans l'eau et l'alcool bouillant, insolubles dans la plupart des autres dissolvants; il se décompose sans fondre à 250°; sa solution aqueuse se colore en bleu par le chlorure ferrique.

LUTIDONE.

1260. — La *lutidone* ou $\alpha\alpha'$ diméthylpyridone prend naissance lorsque l'on traite par l'ammoniaque l'éther diméthylpyrone dicarbonique (§ 1195), et que l'on décompose par la chaleur l'acide qui se forme :

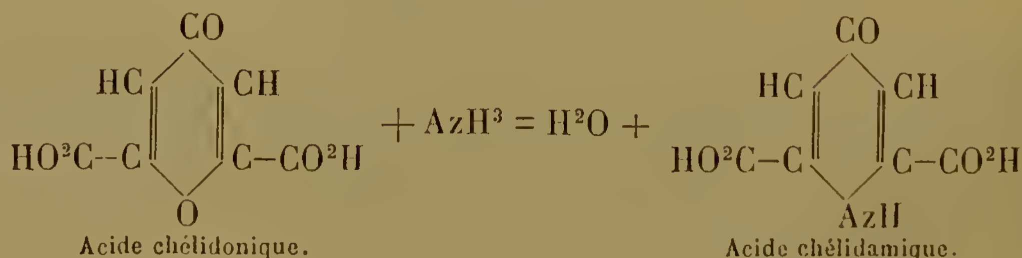


Éther diméthylpyrone dicarbonique. Lutidone dicarbonate d'ammonium.

Acide lutidone dicarbonique. Lutidone.

Elle cristallise en lames anhydres, fusibles à 225°, bouillant à 349°, donnant avec le chlorure ferrique une coloration rouge brun.

On connaît l'acide dicarboné qui lui correspond. C'est l'acide *chélidamique* qui se produit lorsque l'on traite l'acide chélidonique (§ 1192) par l'ammoniaque.



Acide chélidonique. Acide chélidamique.

Il cristallise avec une molécule d'eau et fond vers 135° et se décompose à une température plus élevée avec production de pyridone.

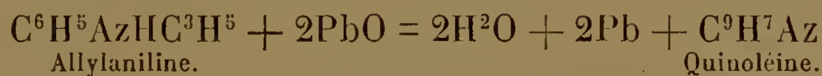
BASES QUINOLÉIQUES.

1261. — Runge retira, en 1843, du goudron de houille une base à laquelle il donna le nom de *Leucol;* l'année suivante, Gerhardt obtint dans la distillation de la quinine avec la potasse une base à laquelle il donna le nom de quinoléine et que Hofmann montra être identique avec le leucol ; enfin, l'huile animale de Dippel renferme une certaine quantité de cette même base et de ses homologues supérieurs. On a pu en retirer la série suivante :

C^9H^7Az	Quinoléine.
$C^{10}H^9Az$	Lépidine.
$C^{11}H^{11}Az$	Dispoline.
$C^{12}H^{13}Az$	Tétrahiroline.
$C^{13}H^{15}Az$	Pentahiroline.
$C^{14}H^{17}Az$	Isoline.
$C^{15}H^{19}Az$	Ettidine.
$C^{16}H^{21}Az$	Validine.

Mais on a pu obtenir de synthèse la plupart de ces bases, et de plus, les synthèses qui leur donnent naissance indiquent leur constitution, et permettent d'obtenir à volonté tel homologue que l'on veut.

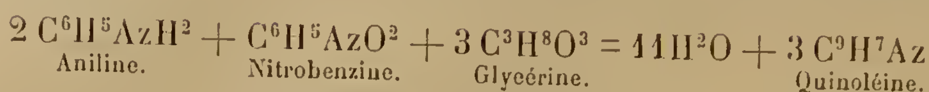
La première synthèse de la quinoléine est due à Kœnigs, qui l'obtint en faisant passer des vapeurs d'allylaniline sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge :



$$\underset{\text{Allylaniline.}}{C^6H^5AzHC^3H^5} + 2PbO = 2H^2O + 2Pb + \underset{\text{Quinoléine.}}{C^9H^7Az}$$

Cette synthèse nous montre la formation de la quinoléine au moyen du noyau benzénique et d'un reste d'amine dérivé de la glycérine. Skraup parvint peu après à régulariser cette synthèse de façon à obtenir de bons rendements, et d'autre part, en modifiant la nature du noyau aromatique et du noyau à chaîne longue, à obtenir tel composé quinoléique que l'on désire : il prend une amine aromatique et la fait agir sur la glycérine en présence d'un

grand excès d'acide sulfurique et du dérivé nitré correspondant à cette amine :



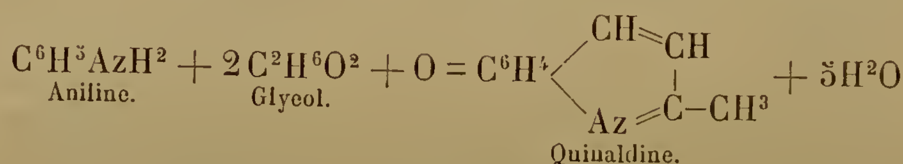
$$2\,C^6H^5AzH^2 + C^6H^5AzO^2 + 3\,C^3H^8O^3 = 11H^2O + 3\,C^9H^7Az$$

Aniline. Nitrobenzine. Glycérine. Quinoléine.

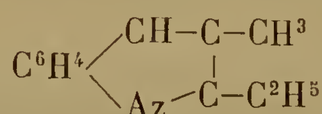
La Coste montra peu après que la nitrobenzine joue simplement le rôle d'oxydant ; ainsi, dans la préparation précédente, si l'on remplace la nitrobenzine par le nitrotoluène, on obtient encore la quinoléine, tandis que l'équation précédente conduirait à un mélange de quinoléine et de méthylquinoléine.

La réaction de Skraup permet de faire la synthèse de toutes les quinoléines substituées dans le noyau benzénique ; il suffit pour cela de remplacer l'aniline par les diverses anilines substituées.

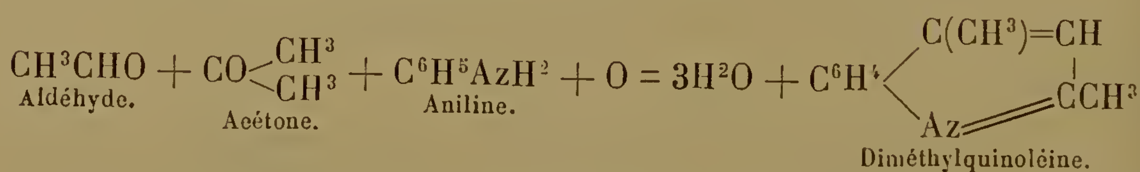
Un certain nombre de réactions permettent d'obtenir les quinoléines substituées dans le noyau pyridique ; ainsi quand, dans la préparation précédente, on remplace la glycérine par le glycol ou l'aldéhyde, on obtient la quinaldine (Dœbner et Miller).



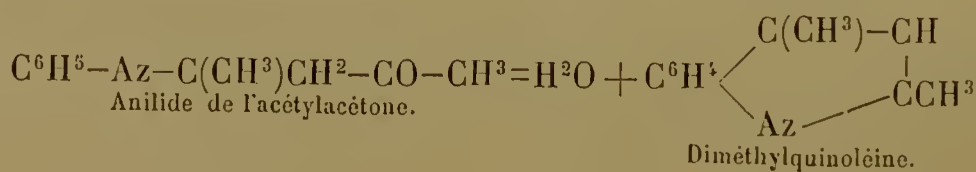
Cette réaction peut être généralisée ; ainsi l'aniline et l'aldéhyde propionique fournissent une éthylméthylquinoléine :



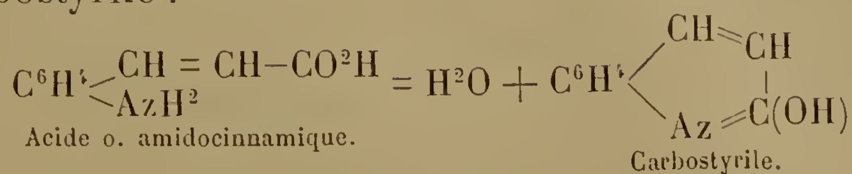
De même, un mélange d'aniline, d'acétone et d'aldéhyde, chauffé en tubes scellés avec l'acide chlorhydrique et la nitrobenzine fournit une diméthylquinoléine (C. Beyer).



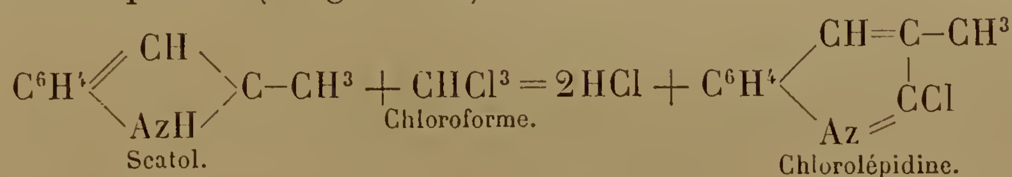
L'acétylacétone, qui est une diacétone, peut remplacer deux molécules d'acétone ; elle s'unit avec les amines aromatiques, et lorsque l'on traite ces anilides par l'acide sulfurique concentré, il se produit une quinoléine substituée (A. Combes).



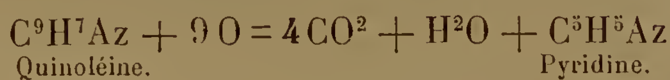
De même, la condensation de l'acide o. amidocinnamique fournit le carbostyrile :



Enfin, on peut passer de la série de l'indol à la série de la quinoléine de la même façon que l'on a réalisé la synthèse de la pyridine au moyen du pyrrol : il suffit de chauffer le scatol ou le méthylkétol avec du chloroforme et de la potasse pour obtenir une chlorolépidine (Magnanini).



Les nombreuses synthèses de composés quinoléiques que nous venons d'énumérer ont établi la formule de la quinoléine qui se compose de deux noyaux, l'un benzénique, l'autre pyridique, ayant deux atomes de carbone communs. On peut du reste donner une démonstration directe de cette formule : la présence du noyau benzénique est évidente puisque toutes les synthèses de la quinoléine se font en partant de l'aniline ; d'autre part, lorsque l'on oxyde la quinoléine par le permanganate de potassium, on obtient, soit l'acide quinoléique, soit la pyridine elle-même :

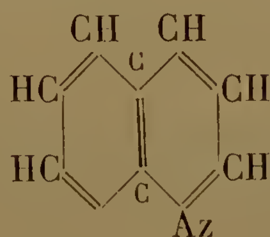


$$C^9H^7Az + 9\,O = 4\,CO^2 + H^2O + C^5H^5Az$$

Quinoléine. Pyridine.

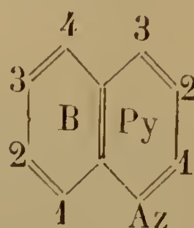
Enfin les atomes de carbone communs sont bien en situation ortho, puisque l'acide quinoléique est un acide orthodicarbopyridique, et que l'on fait la synthèse du carbostyrile (α oxyquinoléine) au moyen de l'acide o. amidocinnamique.

La formule que nous adoptons donc pour la quinoléine

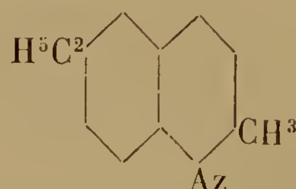


nous permet donc de prévoir l'existence de nombreux dérivés de substitution. Or ces composés appartiennent à deux catégories distinctes : les uns sont substitués dans le noyau pyridique, les

autres dans le noyau benzénique. Baeyer et Fischer ont proposé de faire précéder le nom du corps substituant des symboles B et Py; de plus ils numérotaient les places dans chaque noyau de la façon suivante :



Ainsi l'éthylméthyl quinoléine



serait dénommée B $(_3)$ éthyl Py $(_1)$ méthylquinoléine. Cette nomenclature est longue et compliquée; il est bien préférable de conserver à chacun des noyaux la nomenclature spéciale qui lui a été donnée; ainsi les places 1, 2, 3 du noyau pyridique seront désignées par α, β, γ et les places 1. 2. 3 du noyau aromatique par ortho, méta, para. La place 4 est, comme la place 2, en situation méta par rapport à l'azote. On lui donne le nom de *ana*. De cette façon la méthyléthylquinoléine que nous avons représentée plus haut serait l'α méthylparaéthylquinoléine.

D'après des travaux récents de Lellmann, il semble que les composés en situation ana puissent former 2 séries isomériques. Ce fait serait inadmissible avec la formule que nous avons adoptée pour la quinoléine; Lellmann admet que cette deuxième série de composés dérive d'une quinoléine isomère représentée par la formule

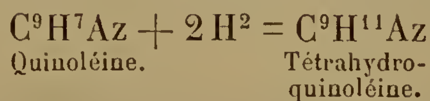


L'existence de cette deuxième série de composés n'est pas encore suffisamment établie pour que nous admettions cette formule qui ferait prévoir de nombreux isomères dont aucun n'a encore été réalisé.

La quinoléine et ses homologues sont des bases assez énergiques, formant des sels bien cristallisés. Ses propriétés basiques

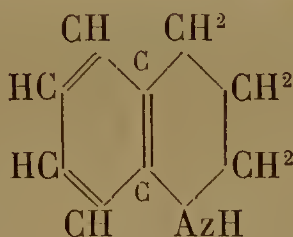
vont en diminuant à mesure qu'il s'introduit, dans la molécule du chlore, des groupes AzO^2 ou SO^3H ou des carboxyles ; toutefois les acides carboquinoléiques peuvent former des sels, soit avec les acides, soit avec les bases.

Les composés quinoléiques peuvent fixer l'hydrogène naissant en se transformant en corps tétrahydrogénés :



Ceux-ci ont des propriétés basiques plus énergiques que les corps dont ils dérivent ; ils renferment un groupe AzH dont l'hydrogène peut être remplacé soit par un groupe alcoolique, soit par un groupe AzO. Ces composés sont des réducteurs puissants ; traités par le chlorure ferrique ou par l'acide chromique, ils perdent les 4 atomes d'hydrogène surajoutés.

Cette fixation d'hydrogène peut avoir lieu en différents points de la molécule. Or les bases hydroquinoléiques sont stables, et comparables en tous points aux bases hydropyridiques. Si l'on tient compte d'autre part de la difficulté avec laquelle le noyau benzénique fixe l'hydrogène, on admettra pour la tétrahydroquinoléine la constitution :



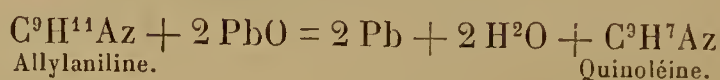
Un certain point de cette formule peut être démontré directement : on voit que cette formule suppose l'existence d'un groupe AzH, c'est-à-dire que les bases hydroquinoléiques doivent être des bases secondaires ; de fait on peut, par l'action successive de l'iodure d'éthyle et de la potasse, les convertir en dérivé éthylé ; d'autre part, l'acide nitreux donne une nitrosamine ; ces deux réactions montrent donc bien l'existence d'un groupe AzH dans les composés hydroquinoléiques.

QUINOLÉINE.

1262. — Nous avons dit que la quinoléine a été découverte par Runge dans le goudron de houille, puis peu après par Ger-

hardt dans les produits de la distillation de la cinchonine avec la potasse. Hofmann identifia ces deux composés; toutefois Gr. Williams signala des différences entre ces deux composés, et jusqu'à ces derniers temps, l'identité des diverses quinoléines fut mise en doute. Hoogewerff et Van Dorp montrèrent que ces différences tiennent à la présence dans la quinoléine du goudron de houille d'une petite quantité d'un isomère, l'isoquinoléine, que nous décrirons plus loin.

La synthèse de la quinoléine a été réalisée par Kœnigs dans la distillation sèche de l'acroléine-aniline, ou dans l'action de l'oxyde de plomb sur les vapeurs d'allylaniline :



$$\underset{\text{Allylaniline.}}{C^9H^{11}Az} + 2\,PbO = 2\,Pb + 2\,H^2O + \underset{\text{Quinoléine.}}{C^9H^7Az}$$

Bæyer simplifia la synthèse précédente en remplaçant l'allylaniline par un mélange d'aniline et de glycérine et chauffant avec un excès d'acide sulfurique qui servait d'oxydant; enfin Skraup introduisit dans le mélange la nitrobenzine qui régularise la réaction et permet d'obtenir de bons rendements en quinoléine. On opère de la façon suivante : on chauffe au bain de sable et au réfrigérant ascendant, 360 parties d'aniline, 1200 parties de glycérine, 340 parties d'acide sulfurique et 240 parties de nitrobenzine. Une fois la réaction commencée, on introduit peu à peu 660 parties d'acide sulfurique de façon à maintenir le liquide en ébullition lente. Puis on laisse refroidir, on étend d'eau, on chasse l'excès de nitrobenzine par un courant de vapeur, et on verse le liquide dans l'ammoniaque étendue. La quinoléine et l'excès d'aniline viennent surnager. On décante et on distille dans un vase en cuivre.

Pour obtenir une quinoléine parfaitement pure, on la dissout dans l'alcool, et on ajoute un excès d'acide sulfurique ; il se précipite un sulfate acide de quinoléine que l'on lave à l'alcool jusqu'à décoloration complète, puis on le décompose par la soude caustique.

La quinoléine est un liquide huileux, incolore quand il vient d'être distillé, se colorant en jaune au contact de l'air. Elle bout à 235°, sa densité à 0° est 1,1055. Elle est très peu soluble dans l'eau, avec laquelle elle forme un hydrate $2\,C^9H^7Az.3H^2O$, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. L'ébullition avec un mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium ne

l'attaque pas, ce qui fournit un moyen de la séparer de l'aniline.

Son *chlorhydrate*, C^9H^7Az,HCl, forme des mamelons incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et le chloroforme. Le chlorure de platine en précipite un *chloroplatinate* $(C^9H^7Az,HCl)^2PtCl^4.2H^2O$ fusible à 218°. Ce sel n'est pas modifié par ébullition avec l'eau. De même, avec le chlorure d'or, on obtient un chloraurate $C^9H^7AzHCl,AuCl^3$ cristallisé en belles aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau.

Lorsque l'on sature la quinoléine par l'acide chromique, il se précipite un *dichromate* $(C^9H^7Az)^2Cr^2O^7H^2$ en grandes aiguilles rouges, aplaties, fusibles à 164°, se décomposant à la lumière. Ce sel ne se produit qu'avec une quinoléine parfaitement pure; la présence d'une petite quantité d'homologues de la quinoléine empêche ce sel de cristalliser.

La *tétrahydroquinoléine* $C^9H^{11}Az$ se prépare en dissolvant la quinoléine dans 30 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, chauffant au bain-marie et ajoutant 3 parties de zinc; quand tout est dissous, on distille la majeure partie de l'acide chlorhydrique, on sature par une solution alcaline concentrée, et on distille. Le liquide huileux qui passe est un mélange de quinoléine et son dérivé hydrogéné ; on le dissout dans l'éther, et on sature de gaz chlorhydrique ; le chlorhydrate de la base tétrahydrogénée se précipite ; on le purifie par cristallisations dans l'alcool bouillant.

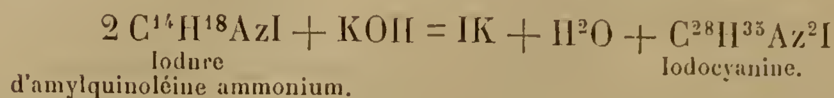
La base libre est liquide; elle bout à 245°; son chlorhydrate forme des prismes solubles dans l'eau, fusibles à 180°. L'acide azoteux la convertit en une *nitrosamine* $C^9H^{10}Az,AzO$. L'iodure de méthyle et la potasse la transforment en *méthylhydroquinoléine* $C^9H^{10}AzCH^3$, liquide huileux, bouillant à 242°.

QUINOLÉINE-AMMONIUMS.

1263. — La quinoléine fonctionne comme une base tertiaire; elle s'unit avec les iodures alcooliques en formant des iodures d'ammonium quaternaires. Avec l'iodure d'éthyle, on obtient un iodure $C^9H^7AzC^2H^5I$ cristallisé en cubes, se colorant en rouge sang quand on le chauffe à 100°.

Lorsque l'on chauffe plusieurs heures à 100° la quinoléine avec l'iodure d'amyle, on obtient l'*iodure* $C^9H^7AzC^5H^{11}I$, cristallisé

également en cubes. Cet iodure, chauffé avec la potasse caustique fournit une matière bleue, la *cyanine* ou *iodocyanine*.



$$2\,C^{14}H^{18}AzI + KOH = IK + H^2O + C^{28}H^{35}Az^2I$$

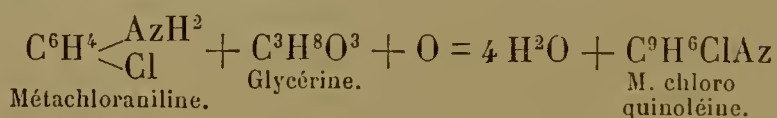
Iodure d'amylquinoléine ammonium. — Iodocyanine.

Elle cristallise en prismes à reflets dorés ; elle est très peu soluble dans l'eau et l'éther, très soluble dans l'alcool ; les acides décolorent cette solution ; l'ammoniaque en précipite des flocons bleu foncé. Lorsque l'on la traite par l'oxyde d'argent humide, elle donne naissance à un hydrate $C^{28}H^{35}Az^2OH$, également d'un beau bleu foncé.

Lorsque l'on chauffe en tubes scellés l'iodométhylate de quinoléine, il se produit une transposition moléculaire semblable aux migrations que l'on observe avec les méthylanilines, et on obtient un iodhydrate de lépidine, renfermant le groupe CH^3 dans le noyau pyridique (Körner).

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE LA QUINOLÉINE.

1264. — La quinoléine est attaquée par le chlore, le brome, l'acide sulfurique et l'acide azotique ; elle donne, sous l'action de ces réactifs, des dérivés de substitution. Les atomes d'hydrogène substitués varient suivant les conditions de la réaction, mais ce sont toujours les atomes d'hydrogène du noyau benzénique qui sont remplacés. On obtient plus aisément ces mêmes composés en traitant les anilines substituées par la glycérine en présence d'acide sulfurique et de nitrobenzine.



$$C^6H^4{<}^{AzH^2}_{Cl} + C^3H^8O^3 + O = 4\,H^2O + C^9H^6ClAz$$

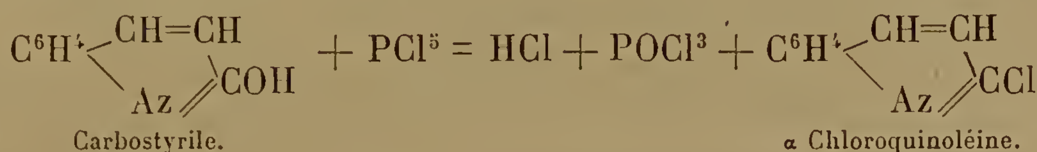
Métachloraniline. — Glycérine. — M. chloro quinoléine.

De plus, on connaît la constitution du composé ainsi obtenu, la place occupée par l'élément substituant étant la même dans la quinoléine substituée que dans l'aniline dont elle dérive.

Les quinoléines substituées dans le noyau pyridique ont pu être obtenues par l'action du perchlorure ou du perbromure de phosphore sur les oxyquinoléines correspondantes. Ce procédé de préparation n'est pas applicable aux quinoléines sulfonées et nitrées correspondantes, qui ne sont point connues.

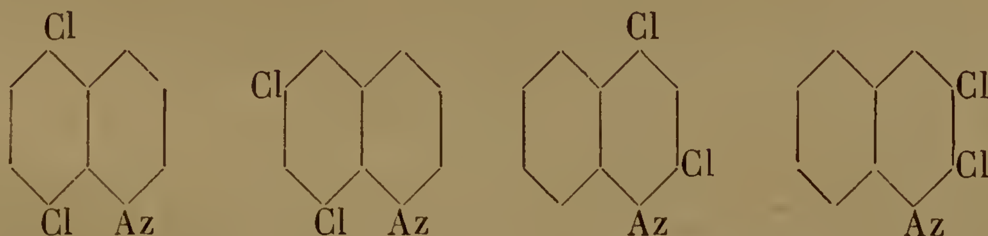
L'*orthobromoquinoléine* C^9H^6BrAz se forme par l'action directe du brome à 180° sur le chlorhydrate de quinoléine. C'est une huile jaunâtre, bouillant à 170°. Son chlorhydrate forme des

prismes clinorhombiques très solubles dans l'eau. La *parabromo-quinoléine*, obtenue synthétiquement au moyen de la p. bromaniline, bout à 278°. Son chlorhydrate cristallise difficilement. Il se produit en outre, dans l'action du brome sur la quinoléine, une *dibromoquinoléine* $C^9H^5Br^2Az$, qui cristallise en fines aiguilles fusibles vers 125°. La *m. chloroquinoléine*, obtenue au moyen de la m. chloraniline et de la glycérine, est un liquide incolore, se colorant en brun au contact de l'air, bouillant à 264–268°. Son chlorhydrate forme des tables incolores, anhydres, peu solubles dans l'alcool. La *p. chloroquinoléine*, préparée de même en partant de la p. chloraniline, est liquide et bout à 256°. On connaît en outre l'α *chloroquinoléine*, obtenue par l'action du perchlorure de phosphore sur le carbostyrile.



Carbostyrile. α Chloroquinoléine.

Celle-ci est solide et cristallise en longues aiguilles fusibles à 37°, bouillant à 266°, distillable avec la vapeur d'eau. Elle est très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Chauffée à 120° avec l'eau, elle régénère le carbostyrile. On connaît un certain nombre de dichloroquinoléines, dont nous représentons ci-dessous les formules :



La première, obtenue au moyen de la dichloraniline ordinaire, cristallise en petites aiguilles fusibles à 93°, sublimables sans décomposition ;

La deuxième a été préparée en partant de la dichloraniline (1, 2, 4), elle forme de longues aiguilles fusibles à 103°;

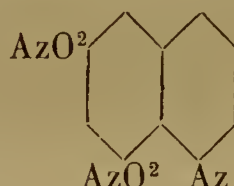
La troisième prend naissance dans l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorocarbostyrile; elle fond à 67° et est insoluble dans la benzine, tandis que la dernière, qui se forme quand on traite l'hydrocarbostyrile par le perchlorure de phosphore, fond à 104° ; elle est très soluble dans la benzine.

L'*o. nitroquinoléine* $C^9H^6(AzO^2)Az$ prend naissance quand on dis-

sout la quinoléine dans un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique, puis que l'on précipite le produit par l'eau. Elle forme des prismes incolores fusibles à 68°. Ce corps ainsi préparé contient toujours un peu du dérivé métanitré (ou ana) et d'un dérivé dinitré que l'on peut séparer de la façon suivante : on détermine à l'avance la quantité d'acide sulfurique que l'on emploie, puis on verse le produit de la nitration dans quatre fois son poids d'eau, et on ajoute juste assez de soude pour saturer l'acide sulfurique seul. Dans ces conditions, le dérivé ortho reste en solution, et le composé méta se précipite, mélangé d'un peu de dérivé dinitré. La *métanitroquinoléine* fond à 72°.

La *p. nitroquinoléine*, obtenue au moyen de la p. nitraniline, cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 150°, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, très solubles à chaud. Par réduction, elle fournit la *p. amidoquinoléine* $C^9H^6(AzH^2)Az$, cristallisée en prismes fusibles à 114°, sublimables sans altération. Son chlorhydrate $C^9H^6Az,AzH^2,2HCl$ forme des prismes très solubles dans l'eau.

Les *dinitroquinoléines* connues $C^9H^5(AzO^2)^2Az$ sont les suivantes :



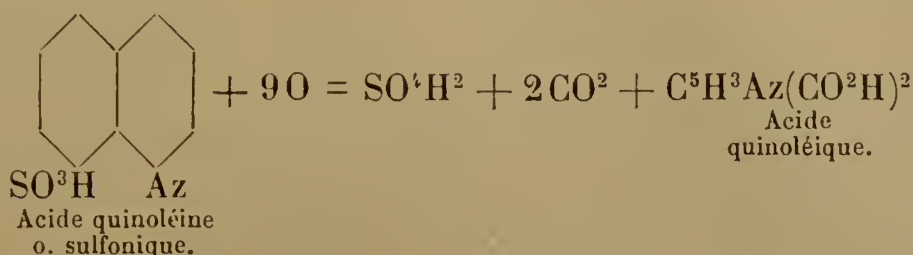
La *métadinitroquinoléine*, obtenue par l'action de la m. dinitraniline sur la glycérine, forme des aiguilles fusibles à 149°. On a de plus obtenu deux dinitroquinoléines dans l'action directe de l'acide azotique sur la quinoléine. Le composé α fond à 182° et donne par réduction un dérivé amidé fusible à 156°. Le composé β fond à 133° et donne une diamidoquinoléine fusible à 162°.

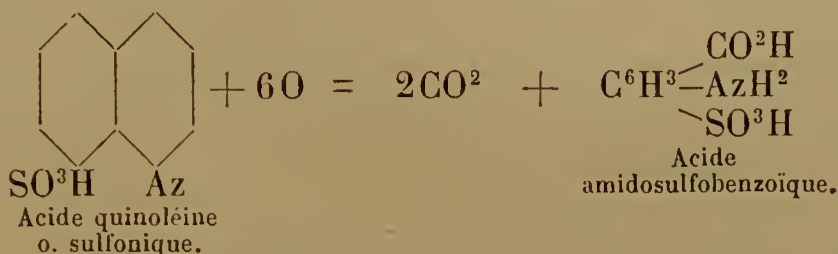
ACIDES QUINOLÉINE SULFONIQUES.

1265. — L'action de l'acide sulfurique sur la quinoléine fournit les quatre acides possibles par substitution dans le noyau benzénique. Chacun de ces acides peut être obtenu à volonté en faisant varier la concentration de l'acide employé ainsi que la température de l'attaque.

L'*acide quinoléine o. sulfoné* prend naissance lorsque l'on traite la quinoléine par l'acide sulfurique ordinaire à 250° (Georgievics). Il se produit également, en même temps que l'acide *ana*, lorsque

l'on chauffe la quinoléine à 170-180° avec l'acide sulfurique à 10 p. 100 d'anhydride. Cet acide forme de longues aiguilles solubles dans l'eau froide. Par oxydation, il se convertit en un mélange d'acide quinoléique et d'acide amidosulfobenzoïque (Zürcher).





Dans cette oxydation, le noyau benzénique et le noyau pyridique peuvent donc être rompus l'un et l'autre. Lorsqu'on le chauffe à 300° avec l'acide sulfurique concentré, il y a transposition moléculaire, et on obtient l'acide parasulfoné ; en même temps une certaine quantité de quinoléine est mise en liberté. Son sel de sodium $C^9H^6AzSO^3Na,5H^2O$ cristallise en petites aiguilles ; le sel de plomb est anhydre.

L'acide *quinoléine m. sulfonique* se forme presque exclusivement par l'action à 125° de l'acide sulfurique à 10 0/0 d'anhydride sur la quinoléine (Claus). Cet acide forme des aiguilles incolores, extrêmement solubles dans l'eau. Son *sel de baryum* $(C^9H^6AzSO^3)^2Ba,4H^2O$ est peu soluble dans l'eau ; les sels de cuivre et de plomb sont très solubles. Traité par le perchlorure de phosphore, cet acide fournit un *chlorure* $C^9H^6AzSO^2Cl$, masse poisseuse peu soluble dans l'éther et le chloroforme. Traité par l'ammoniaque aqueuse, ce chlorure se convertit en une amide $C^9H^6AzSO^2AzH^2$, qui cristallise en petits prismes fusibles à 119°.

Lorsque l'on chauffe la quinoléine à 300° avec l'acide sulfurique ordinaire, on obtient l'*acide quinoléine parasulfonique*. Son sel de baryum, assez soluble dans l'eau, est anhydre. Chauffé avec la potasse, il se convertit en p. oxyquinoléine. Le cyanure de potassium le transforme en nitrile quinoléine p. carbonique $C^9H^6Az\text{-}CAz$, fusible à 131°.

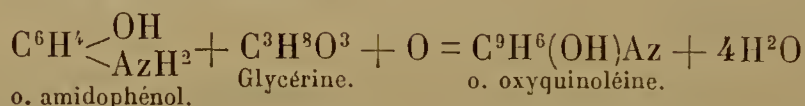
L'acide *anaquinoléine sulfonique* se produit en même temps

que l'acide ortho lorsque l'on chauffe à 170-180° la quinoléine avec l'acide sulfurique fumant à 10 p. 100 d'anhydride.

ORTHO OXYQUINOLÉINE.

1266. — Les oxyquinoléines possibles sont au nombre de sept. Quatre d'entre elles renferment l'oxhydrile dans le noyau aromatique et sont de véritables phénols ; les autres, qui contiennent les oxhydriles dans le noyau pyridique, ont des modes de formation et des propriétés bien différents.

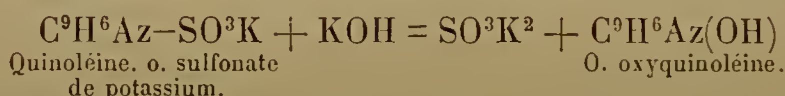
L'o. oxyquinoléine a été obtenue par Skraup en faisant bouillir pendant 3 à 4 heures un mélange de 7 parties d'o. nitrophénol, 15 parties d'o. amidophénol, 25 parties de glycérine et 20 parties d'acide sulfurique concentré :



$$C^6H^4<^{OH}_{AzH^2} + C^3H^8O^3 + O = C^9H^6(OH)Az + 4H^2O$$

o. amidophénol. Glycérine. o. oxyquinoléine.

On verse ensuite le tout dans 3 fois son volume d'eau, on distille l'excès de nitrophénol dans un courant de vapeur d'eau, on neutralise par la soude, et on distille de nouveau dans un courant de vapeur. L'o. oxyquinoléine distille et peut être purifiée par cristallisation. Ce même composé prend naissance lorsque l'on fond avec la potasse l'acide quinoléine o. sulfonique :



$$C^9H^6Az{-}SO^3K + KOH = SO^3K^2 + C^9H^6Az(OH)$$

Quinoléine. o. sulfonate de potassium. O. oxyquinoléine.

Elle cristallise en grandes aiguilles d'odeur très faible, fusibles à 73°, bouillant à 266°. Elle est peu soluble dans l'eau et l'éther, facilement soluble dans l'alcool. Cette solution donne avec le chlorure ferrique une coloration vert noirâtre, qui est détruite par l'acide chlorhydrique.

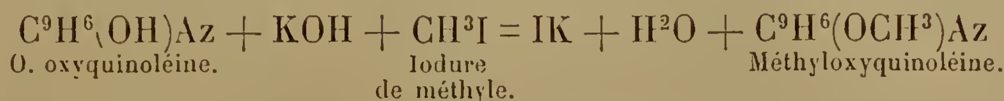
Ce composé, à la fois phénol et amine, donne des sels avec les alcalis et avec les acides ; quand on le dissout dans la potasse étendue, puis que l'on ajoute un excès de potasse, il se précipite des aiguilles blanches qui sont un composé potassé. Leur solution précipite par la plupart des sels métalliques.

Le *chlorhydrate* C^9H^7OAz,HCl forme des aiguilles jaunes très solubles dans l'eau et l'alcool, précipitant, par addition de chlorure de platine, un chloroplatinate en prismes jaunes anhydres.

Quand on traite l'o. oxyquinoléine par l'anhydride acétique, on

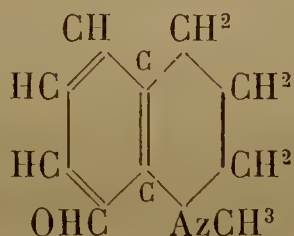
obtient un dérivé acétylé $C^9H^6AzO(C^2H^3O)$, liquide huileux, bouillant à 200°, soluble dans les acides en formant des sels bien cristallisés.

Lorsque l'on traite par les iodures alcooliques une solution d'o. oxyquinoléine dans la potasse, on obtient les dérivés alcoylés de l'oxyquinoléine.



La *méthyloxyquinoléine* est une huile bouillant à 265°, distillant difficilement avec la vapeur d'eau. Son chlorhydrate cristallise en gros prismes sublimables. L'*éthyloxyquinoléine* est liquide et bout à 285°.

L'o. oxyquinoléine traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, fixe 4 atomes d'hydrogène et donne la tétrahydro. o. oxyquinoléine qui cristallise en prismes fusibles à 121°, se colorant en rouge brun par le chlorure ferrique. Elle s'unit avec l'iodure de méthyle et l'iodométhylate formé, décomposé par la soude, donne une base :



dont le chlorhydrate a été désigné sous le nom de *kairine*. Il cristallise avec une molécule d'eau, qu'il perd à 110° ; il est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse est colorée en violet par les oxydants (Fischer).

La kairine est employée en médecine comme antithermique ; toutefois ses propriétés thérapeutiques sont assez faibles ; aussi est-elle peu employée aujourd'hui.

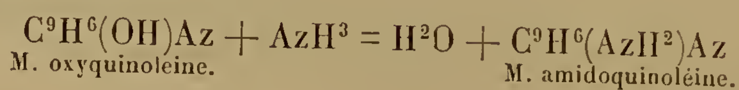
M. OXYQUINOLÉINE.

1267. — La *m. oxyquinoléine* se prépare en faisant bouillir pendant 5 à 6 heures un mélange de 7 parties de m. nitrophénol, 15 parties de m. amidophénol, 25 parties de glycérine et 20 parties d'acide sulfurique ; on verse le liquide dans l'eau, on ajoute un peu de potasse qui sépare une résine noire, on filtre et on achève la saturation par la potasse. La base se précipite ; pour la

purifier, on la convertit en oxalate et on fait cristalliser celui-ci.

La m. oxyquinoléine ainsi préparée est vraisemblablement mélangée du dérivé ana; on la prépare plus facilement à l'état de pureté en fondant avec la potasse le quinoléine m. sulfonate de potassium. Elle cristallise en prismes très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le chloroforme, les acides et les alcalis. Elle fond à 135-138° et peut être sublimée. Sa solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge brun.

Chauffée avec du chlorure de zinc ammoniacal, elle se convertit en m. amidoquinoléine :



$$\underset{\text{M. oxyquinoléine.}}{C^9H^6(OH)Az} + AzH^3 = H^2O + \underset{\text{M. amidoquinoléine.}}{C^9H^6(AzH^2)Az}$$

La m. oxyquinoléine forme des sels comme le dérivé ortho. Son *chlorhydrate* $C^9H^7AzO,HCl,1\frac{1}{2}H^2O$ forme des prismes incolores, solubles dans l'eau et l'alcool. Son picrate cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 244° en se décomposant.

Le chlorure de benzoyle la transforme en *benzoyl m. oxyquinoléine* $C^9H^6(C^7H^5O^2)Az$, cristallisée en touffes soyeuses insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, fusibles à 88°.

L'iodure de méthyle agit sur sa solution potassique en donnant la *méthyloxy m. quinoléine* $C^9H^6(OCH^3)Az$, huile incolore, bouillant à 275° sous une pression de 720 millimètres, distillable avec la vapeur d'eau. L'oxalate de cette base cristallise en aiguilles soyeuses, très solubles dans l'eau.

La m. oxyhydroquinoléine, réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit un dérivé tétrahydrogéné $C^9H^{11}OAz$, cristallisé en prismes fusibles à 116°, très solubles dans l'eau, donnant une coloration jaune clair avec le chlorure ferrique. Son dérivé méthylé $C^9H^{10}O\text{-}AzCH^3$ fond à 73°. Ses propriétés physiologiques sont voisines de celles du dérivé ortho correspondant.

PAROXYQUINOLÉINE.

1268. — La p. oxyquinoléine peut être préparée comme ses deux isomères, au moyen du p. amidophénol. On l'obtient plus aisément pure en fondant avec la potasse le quinoléine p. sulfonate de potassium. Elle forme des prismes incolores, fusibles à 193°, bouillant au-dessus de 360°, très peu solubles dans l'eau, l'éther et la benzine, facilement solubles dans l'alcool. Cette solution est colorée en jaune par le chlorure ferrique.

Son *chlorhydrate* $C^9H^7AzO,HCl,2H^2O$ forme des prismes incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Son *picrate* $C^9H^7AzO,C^6H^2(AzO^2)^3OH$, cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 235°, presque insolubles dans l'alcool froid.

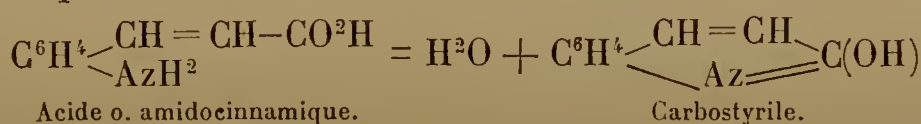
L'*acétyl p. oxyquinoléine* C^9H^6AzO,C^2H^3O obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur la base libre, cristallise en prismes fusibles à 36°, bouillant à 298°.

L'iodure de méthyle chauffé avec une solution de p. oxyquinoléine dans l'alcool méthylique additionnée de potasse donne naissance à la *méthyloxy p. quinoléine* qui forme des prismes blancs, déliquescents, peu solubles dans l'éther.

L'*ana oxyquinoléine* a été préparée en fondant avec la potasse l'acide quinoléine anasulfonique. Elle cristallise en longues aiguilles fusibles à 224°, très solubles dans l'alcool.

CARBOSTYRILE.

1269. — L'α oxyquinoléine ou *carbostyrile* a été découverte par Chiozza dans les produits de condensation de l'acide o. amidocinnamique :

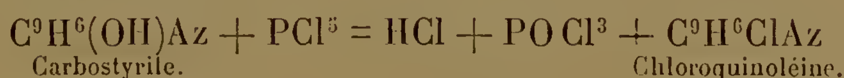


$$C^6H^4\begin{cases}CH=CH-CO^2H\\AzH^2\end{cases} = H^2O + C^6H^4\begin{cases}CH=CH\\Az=\!=\end{cases}C(OH)$$

Acide o. amidocinnamique. Carbostyrile.

Ce composé peut être facilement préparé de la façon suivante : on chauffe 30 grammes d'éther o. nitrocinnamique avec un excès d'une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque. La solution filtrée est évaporée à sec, reprise par la soude très étendue, puis décomposée par l'acide carbonique. Le carbostyrile se précipite, tandis que l'oxycarbostyrile, qui s'est formé en même temps, reste en solution (Friedländer et Ostermayer).

Il forme de belles aiguilles fusibles à 108°, sublimables, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Le perchlorure de phosphore le convertit en α chloroquinoléine.



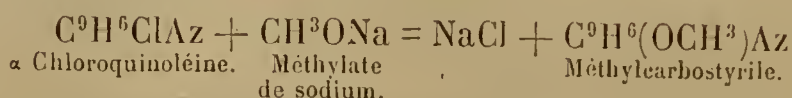
$$C^9H^6(OH)Az + PCl^5 = HCl + POCl^3 + C^9H^6ClAz$$

Carbostyrile. Chloroquinoléine.

Oxydé par le permanganate de potassium, il donne de l'isatine et de l'acide carbostyrilique.

Le carbostyrile se dissout dans la potasse et dans l'eau de baryte. Cette dernière solution laisse déposer des lamelles blanches peu

solubles, ayant pour formule $(C^9H^6AzO)^2Ba$. La solution potassique, traitée par l'iodure de méthyle ou l'iodure d'éthyle, fournit les composés méthylé et éthylé correspondants. Ces mêmes corps se forment plus aisément quand on traite l'α chloroquinoléine par le méthylate ou l'éthylate de sodium.



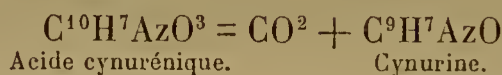
$$C^9H^6ClAz + CH^3ONa = NaCl + C^9H^6(OCH^3)Az$$

α Chloroquinoléine. Méthylate de sodium. Méthylcarbostyrile.

Le *méthylcarbostyrile* est une huile incolore, bouillant à 246°, ayant une odeur d'oranges. L'*éthylcarbostyrile* bout vers 250° et distille avec la vapeur d'eau. C'est encore une base énergique, formant des sels bien cristallisés.

Lorsque l'on soumet le carbostyrile à l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il fixe 4 atomes d'hydrogène et se convertit en *hydrocarbostyrile* $C^9H^{10}AzOH$. Il se dépose de sa solution alcoolique en prismes incolores, fusibles à 160°, sublimables.

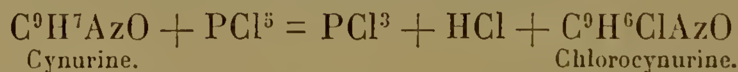
On connaît une des deux autres oxyquinoléines possibles, mais sa constitution n'a pas été déterminée. C'est la *cynurine* que l'on obtient en chauffant l'acide cynurénique à 265°, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique.



$$C^{10}H^7AzO^3 = CO^2 + C^9H^7AzO$$

Acide cynurénique. Cynurine.

La masse brune qui reste est dissoute dans l'eau bouillante, décolorée par ébullition avec le noir animal, puis abandonnée à cristallisation. Elle forme des prismes clinorhombiques peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude. Elle fond à 201° et se décompose à une température un peu supérieure. Distillée sur la poudre de zinc, elle fournit de la quinoléine ; cette réaction permet bien d'envisager la cynurine comme une oxyquinoléine ; toutefois le perchlorure de phosphore, au lieu de donner une chloroquinoléine, donne un produit de substitution.



$$C^9H^7AzO + PCl^5 = PCl^3 + HCl + C^9H^6ClAzO$$

Cynurine. Chlorocynurine.

De même avec l'anhydride acétique, on n'obtient pas de dérivé acétylé.

DIOXYQUINOLÉINES.

1270. — On connaît un certain nombre de dioxyquinoléines ; les unes renferment leurs deux oxhydriles dans le noyau aro-

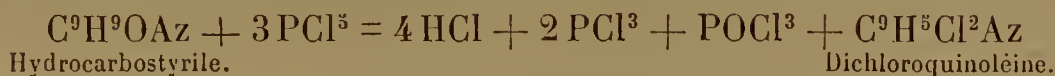
matique; d'autres, dans le noyau pyridique; enfin les dernières ont un oxhydrile dans le noyau aromatique, et un dans le noyau pyridique.

La *quinoléine hydroquinone* est le type des premières.



On l'obtient en traitant par l'acide nitreux l'amido-oxyquinoléine.

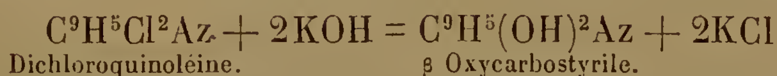
Elle cristallise en aiguilles facilement solubles dans l'eau, se décomposant sans fondre quand on les chauffe. Par oxydation, elle fournit la *quinoléine quinone* $C^9H^5AzO^2$, qui forme des tables vertes se décomposant à 110°, régénérant l'hydroquinone par l'action de l'acide sulfureux. Quand on fond les acides quinoléine disulfoniques avec la soude caustique, il se forme des dioxyquinoléines. La β *dioxyquinoléine* forme des lames fusibles à 68°, insolubles dans l'eau, solubles dans la plupart des autres dissolvants; elle donne des sels stables avec la plupart des acides. Le β *oxycarbostyrile* s'obtient en traitant l'hydrocarbostyrile par le perchlorure de phosphore :



$$C^9H^9OAz + 3PCl^5 = 4HCl + 2PCl^3 + POCl^3 + C^9H^5Cl^2Az$$

Hydrocarbostyrile. Dichloroquinoléine.

puis saponifiant par la potasse la dichloroquinoléine ainsi obtenue.

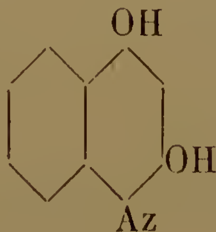


$$C^9H^5Cl^2Az + 2KOH = C^9H^5(OH)^2Az + 2KCl$$

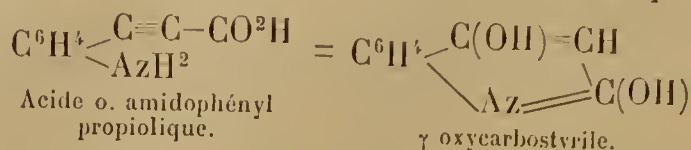
Dichloroquinoléine. β Oxycarbostyrile.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles au-dessus de 300°, sublimables, solubles dans l'acide chlorhydrique concentré. Il se dissout également dans la potasse, et cette solution donne avec les sels de baryum et d'argent des précipités qui sont de véritables sels et peuvent être obtenus cristallisés.

Le γ *oxycarbostyrile*



prend naissance quand on traite à 350° l'acide o. amido phényl propiolique par 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré.



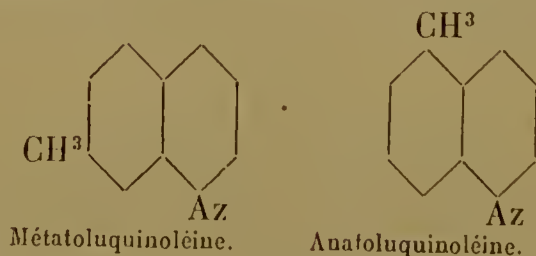
Il cristallise en aiguilles fusibles à 280°, insolubles dans la plupart des dissolvants, solubles en bleu dans le chloroforme et les acides étendus. Dans la préparation du carbostyrile (voir plus haut), il se produit un oxycarbostyrile fusible à 190°, qui renferme bien un oxhydrile en situation α, car il fournit du carbostyrile par l'action des réducteurs. Enfin on connaît un composé désigné sous le nom d'α oxyquinophénol, qui se forme en petite quantité en même temps que le β oxycarbostyrile ; il forme des aiguilles blanches fusibles à 189°.

MÉTHYLQUINOLÉINES.

1271. — La quinoléine peut présenter 7 homologues ; ceux qui renferment le groupe méthyle dans le noyau benzénique sont connues sous le nom de *toluquinoléines;* les autres sont les lépidines et la quinaldine. Ces composés possèdent d'une façon générale les propriétés que nous avons indiquées pour la quinoléine, mais en plus, renfermant une chaîne latérale, elles peuvent donner naissance à des acides quinoléine-carboniques. Sauf la quinaldine, qui a reçu quelques applications industrielles, ces composés sont peu importants ; aussi les décrirons-nous sommairement.

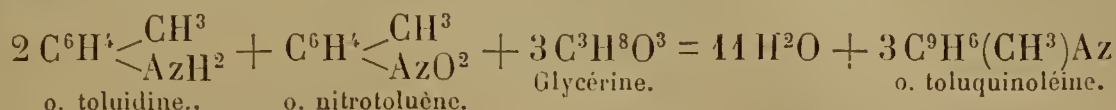
TOLUQUINOLÉINES.

1272. — Les toluquinoléines ont été obtenues par la méthode de Skraup en remplaçant l'aniline par les différentes toluidines. Toutefois il importe de remarquer que la m. toluidine peut donner naissance, soit à la m. toluquinoléine, soit à l'anatoluquinoléine, qui ont toutes deux le groupe méthyle en situation méta par rapport à l'azote.



Métatoluquinoléine. Anatoluquinoléine.

L'*o. toluquinoléine* se prépare en chauffant un mélange d'o. toluidine et de glycérine avec l'acide sulfurique et l'o. nitrotoluène :



$$2\,C^6H^4{<}^{CH^3}_{AzH^2} + C^6H^4{<}^{CH^3}_{AzO^2} + 3\,C^3H^8O^3 = 11\,H^2O + 3\,C^9H^6(CH^3)Az$$

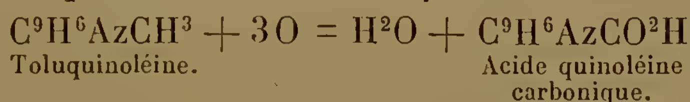
o. toluidine.. — o. nitrotoluène. — Glycérine. — o. toluquinoléine.

C'est un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 248° ; il se dissout dans les acides en formant des sels bien cristallisés. Son chlorhydrate $C^{10}H^9AzHCl,2\frac{1}{2}H^2O$ forme des tables solubles dans l'eau.

L'acide *quinoléine o. carbonique* prend naissance quand on chauffe l'acide o. amidobenzoïque avec de la glycérine et de l'acide sulfurique concentré ; son nitrile ou *o. cyanoquinoléine* se forme quand on fond le quinoléine o. sulfonate de potassium avec du cyanure de potassium. L'acide libre cristallise en aiguilles fusibles à 187°, solubles dans l'eau et l'alcool. Son sel ammoniacal se colore en rouge pourpre par le sulfate ferreux.

La *m. toluquinoléine* se prépare en même temps que le dérivé ana lorsque l'on traite la m. toluidine par la glycérine en présence d'acide sulfurique et d'un oxydant. On obtient deux bases que l'on peut séparer, grâce à la différence de solubilité de leurs sulfates et qui bouillent toutes deux à 250°. Ces deux composés offrent la plus grande analogie dans leurs dérivés. Ainsi leurs chloroplatinates $(C^{10}H^9AzHCl)^2PtCl^4,2H^2O$ offrent le même point de fusion 224° ; les différences que l'on constate sont les suivantes : le picrate de la base A fond à 287° ; celui de la base B à 197°. Le chromate de la base A est peu soluble dans l'eau bouillante, celui de la base B y est très soluble.

La toluquinoléine A, oxydée par l'acide chromique à 150°, fournit un acide quinoléine carbonique :



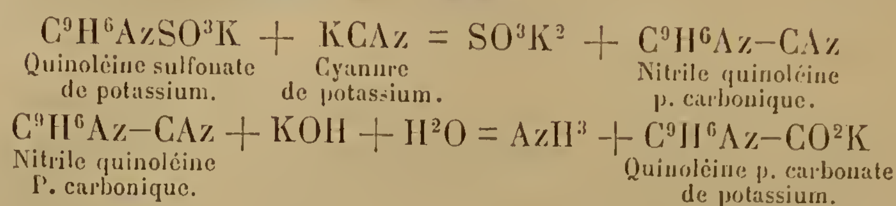
$$C^9H^6AzCH^3 + 3O = H^2O + C^9H^6AzCO^2H$$

Toluquinoléine. — Acide quinoléine carbonique.

cristallisé en petites aiguilles fusibles à 247°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'acide chlorhydrique. Il n'est pas coloré par le sulfate ferreux ; avec le chlorure ferrique, il donne une coloration jaune. Son sel de cuivre $C^{10}H^6AzO^2CuOH,H^2O$ forme de petits cristaux microscopiques. Ce même acide se forme quand on oxyde la β diquinoléine ; c'est donc l'acide quinoléine méta carbonique.

La *paratoluquinoléine* s'obtient de même en partant de la p. toluidine et du p. nitrotoluène. Elle bout à 259°. Sa densité à 0°

est 1,0815. L'acide correspondant peut être préparé soit en traitant l'acide p. quinoléine sulfonique par le cyanure de potassium, puis saponifiant le nitrile ainsi formé :



$$\underset{\text{Quinoléine sulfonate de potassium.}}{C^9H^6AzSO^3K} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{KCAz} = SO^3K^2 + \underset{\text{Nitrile quinoléine p. carbonique.}}{C^9H^6Az{-}CAz}$$

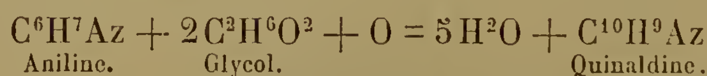
$$\underset{\text{Nitrile quinoléine p. carbonique.}}{C^9H^6Az{-}CAz} + KOH + H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Quinoléine p. carbonate de potassium.}}{C^9H^6Az{-}CO^2K}$$

soit en traitant un mélange d'acide p. amidobenzoïque et de glycérine par l'acide sulfurique et l'acide p. nitrobenzoïque. Cet acide cristallise en prismes fusibles vers 291°. Son sel de calcium forme des prismes renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation.

L'*anatoluquinoléine* est la base que nous avons désignée sous le nom de toluquinoléine B. L'acide qui lui correspond a été obtenu au moyen de l'acide m. amidobenzoïque, de la glycérine et de l'acide sulfurique, ou bien encore par saponification de l'anacyanoquinoléine. Cet acide est une poudre blanche, fusible au delà de 360°, sublimable en fines aiguilles peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Son *sel d'argent* $C^{10}H^6AzO^2Ag,2H^2O$ est amorphe ; son *chlorhydrate* $C^{10}H^7AzO^2,HCl,1\frac{1}{2}H^2O$ forme des aiguilles incolores, décomposables par l'eau.

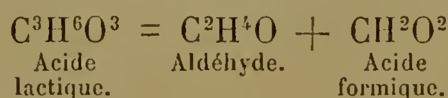
QUINALDINE.

1273. — L'α méthylquinoléine est désignée sous le nom de *quinaldine*. Elle a été obtenue par Dœbner et Miller dans l'action du glycol ou de l'aldéhyde sur l'aniline en présence d'acide sulfurique et d'un oxydant tel que la nitrobenzine :



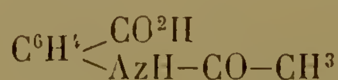
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + \underset{\text{Glycol.}}{2\,C^2H^6O^2} + O = 5\,H^2O + \underset{\text{Quinaldine.}}{C^{10}H^9Az}$$

On peut également, dans la préparation précédente, remplacer l'aldéhyde par l'acide lactique, qui subit probablement un premier dédoublement en aldéhyde et acide formique :



$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 238-239°, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, formant des sels bien cristallisés. L'oxydation par le permanganate de potassium convertit la quinaldine en acide acétylanthranilique :



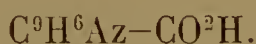
$$C^6H^4 \begin{matrix} < CO^2H \\ < AzH{-}CO{-}CH^3 \end{matrix}$$

ce qui montre bien que le groupe méthyle était fixé à l'atome de carbone contigu à l'azote.

Lorsque l'on traite la quinaldine par les divers réactifs, elle donne des réactions de substitution comme la quinoléine elle-même; ainsi avec l'acide nitrique on obtient un mélange d'*o. nitroquinaldine* fusible à 137° et de *m. nitroquinaldine* fusible à 82°.

La quinaldine s'unit avec l'anhydride phtalique lorsque l'on chauffe le mélange des deux corps à 240° avec un peu de chlorure de zinc ; il se forme une très belle matière colorante jaune, connue sous le nom de *jaune de quinaldine,* cristallisée en fines aiguilles fusibles à 235° et ayant pour formule $C^{18}H^{11}AzO^2$.

Lorsque l'on oxyde la quinaldine au bain-marie par l'acide chromique, il se forme l'*acide quinaldique,* ou quinoléine α carbonique :



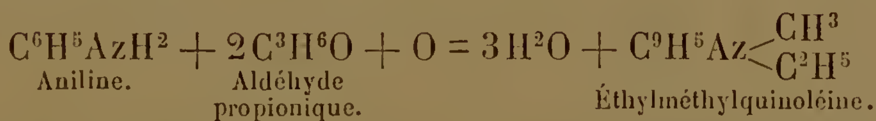
$$C^9H^6Az{-}CO^2H.$$

Cet acide cristallise en aiguilles soyeuses renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation, fusibles à 156°, se dédoublant à une température plus élevée en acide carbonique et quinoléine. Cet acide forme des sels à la fois avec les bases et avec les acides. Son sel de calcium est anhydre ; celui de cuivre renferme 2 molécules d'eau de cristallisation.

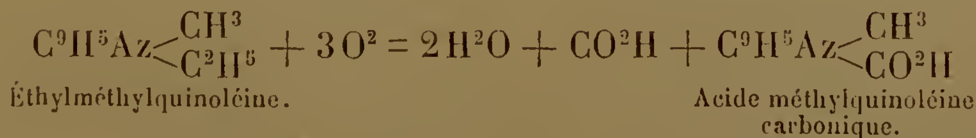
Son chlorhydrate cristallise en belles tables contenant 1 molécule d'eau de cristallisation ; il donne avec le chlorure de platine un précipité $(C^{10}H^7AzO^2,HCl)^2PtCl^4,2H^2O$.

MÉTHYLQUINOLÉINES.

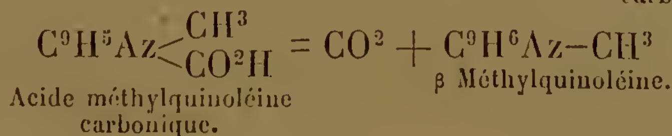
1274. — L'aniline réagit sur l'aldéhyde propionique en donnant une éthyl β méthylquinoléine, que l'acide chromique convertit en acide β méthylquinoléine carbonique (Dœbner et Miller).



$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5AzH^2} + \underset{\text{Aldéhyde propionique.}}{2\,C^3H^6O} + O = 3\,H^2O + \underset{\text{Éthylméthylquinoléine.}}{C^9H^5Az{<}^{CH^3}_{C^2H^5}}$$

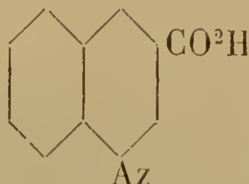


$$\underset{\text{Éthylméthylquinoléine.}}{C^9H^5Az{<}^{CH^3}_{C^2H^5}} + 3\,O^2 = 2\,H^2O + CO^2H + \underset{\text{Acide méthylquinoléine carbonique.}}{C^9H^5Az{<}^{CH^3}_{CO^2H}}$$

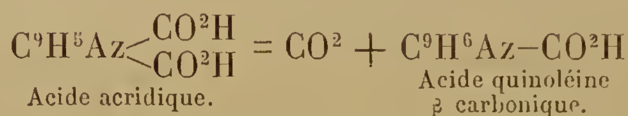


$$\underset{\text{Acide méthylquinoléine carbonique.}}{C^9H^5Az{<}^{CH^3}_{CO^2H}} = CO^2 + \underset{\beta\ \text{Méthylquinoléine.}}{C^9H^6Az{-}CH^3}$$

et cet acide se dédouble quand on le chauffe en acide carbonique et β méthylquinoléine. Cette base est liquide et bout vers 250°. Elle se prend dans un mélange réfrigérant en aiguilles qui fondent entre + 10° et + 14°. Son *picrate* $C^{10}H^9Az,C^6H^3Az^3O^7$ fond à 187°. Par oxydation, elle fournit l'acide quinoléine β carbonique :



Ce même acide se forme quand on chauffe à 130° l'acide acridique :



$$C^9H^5Az\begin{matrix}<CO^2H\\<CO^2H\end{matrix} = CO^2 + C^9H^6Az{-}CO^2H$$

Acide acridique. — Acide quinoléine β carbonique.

Cet acide cristallise en fines aiguilles fusibles à 273° ; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et l'alcool. Il forme un picrate, cristallisé en longues aiguilles fusibles à 216° en se décomposant.

La γ *méthylquinoléine* constitue vraisemblablement la lépidine dérivée de la cinchonine ; toutefois elle paraît y être accompagnée d'un peu du dérivé β. C'est un liquide huileux bouillant à 256°, fournissant par oxydation l'acide quinoléine γ carbonique ou *acide cinchoninique*.

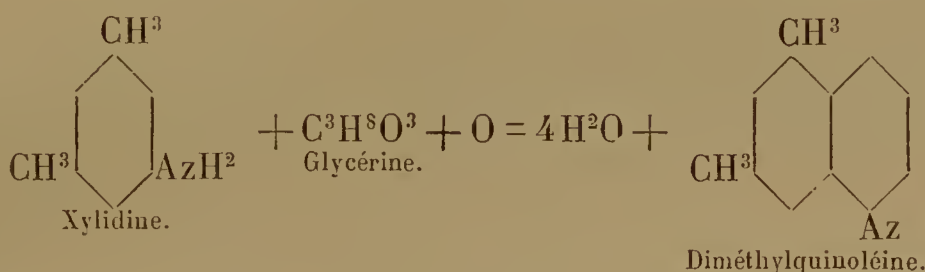
Cet acide a été découvert par MM. Caventou et Wilm dans les produits d'oxydation de la cinchonine. On doit opérer de la façon suivante : on dissout 50 grammes de cinchonine dans l'acide sulfurique étendu, on chauffe au bain-marie, et on ajoute peu à peu une solution de 100 grammes d'acide chromique dans l'acide sulfurique étendu. Au bout de quatre heures, on verse le tout dans un excès d'eau de baryte, on sature par l'acide carbonique, on filtre et on évapore le liquide filtré, puis on le précipite par l'acide chlorhydrique ; on obtient ainsi environ 25 grammes d'acide cinchoninique.

Cet acide forme des aiguilles soyeuses renfermant une molécule d'eau de cristallisation, ou des tables en contenant deux ; il fond en se décomposant, et est peu soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Son *chlorhydrate* $C^{10}H^7AzO^2,HCl,H^2O$ forme de belles aiguilles qui perdent leur acide chlorhydrique

sous l'action d'un excès d'eau. Le sel de cuivre est anhydre; c'est un précipité amorphe, vert pâle, qui ne tarde pas à former de belles lamelles bleues violacées.

DIMÉTHYLQUINOLÉINES.

1275. — On a décrit un grand nombre de diméthylquinoléines, et les acides correspondants; nous ne décrirons pas tous ces composés, et nous indiquerons seulement quelques-unes des méthodes générales qui permettent de les préparer. Celles qui renferment les groupes méthyles dans le noyau benzénique peuvent être préparées par la méthode de Skraup au moyen des xylidines; il faut seulement que l'une des places ortho (par rapport à l'azote) soit libre.

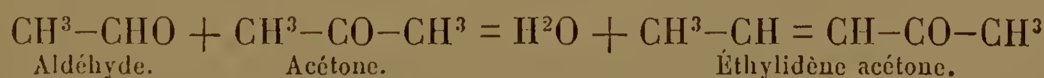


De même celles qui ne contiennent qu'un groupe CH^3 dans le noyau benzénique peuvent être obtenues en partant des toluidines.

Quant aux méthodes qui permettent d'introduire un ou deux groupes CH^3 dans le noyau pyridique, citons : d'abord l'emploi d'aldéhyde ou d'acide lactique qui permet d'introduire un groupe méthyle en situation α (Dœbner et Miller). On obtient aussi des quinoléines substituées en situation α et β en remplaçant dans la réaction précédente l'aldéhyde par ses homologues supérieurs (Rohd).

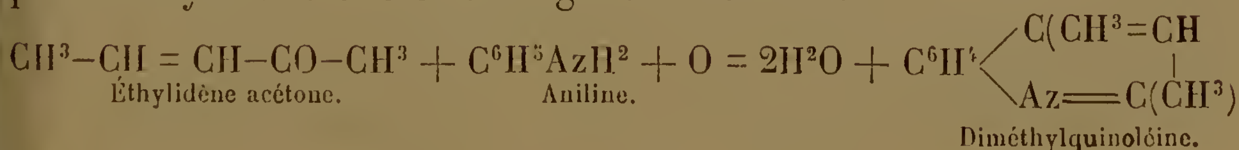
La diméthylquinoléine α γ se forme quand on chauffe à 200° un mélange d'aniline, d'acétone, d'aldéhyde, de nitrobenzine et d'acide chlorhydrique (Beyer).

L'acétone et l'aldéhyde réagissent d'abord :



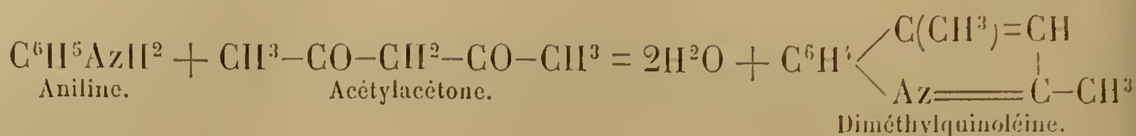
$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{CH^3{-}CHO} + \underset{\text{Acétone.}}{CH^3{-}CO{-}CH^3} = H^2O + \underset{\text{Éthylidène acétone.}}{CH^3{-}CH = CH{-}CO{-}CH^3}$$

puis l'éthylidène acétone réagit sur l'aniline :



$$\underset{\text{Éthylidène acétone.}}{CH^3{-}CH = CH{-}CO{-}CH^3} + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5AzH^2} + O = 2H^2O + \underset{\text{Diméthylquinoléine.}}{C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(CH^3)=CH \\ \quad | \\ Az = C(CH^3) \end{matrix}\right.}$$

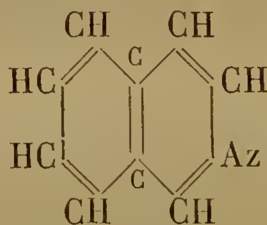
Cette même diméthylquinoléine peut être obtenue en traitant par l'acide sulfurique concentré un mélange d'aniline et d'acétylacétone (Combes) :



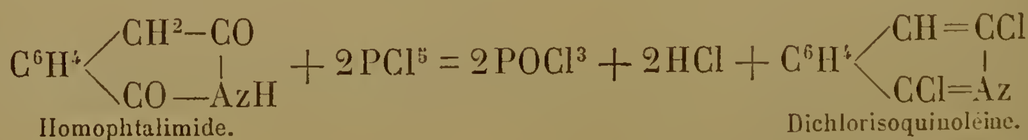
Ces mêmes procédés permettent de réaliser la synthèse de quinoléines éthylées, phénylées, en remplaçant la base aromatique ou le groupement à chaîne longue qui fournit le noyau pyridique par des composés analogues, mais déjà substitués.

ISOQUINOLÉINE.

1276. — Hoogewerff et Van Dorp ont retiré des goudrons de houille un isomère de la quinoléine, qui peut en être séparée grâce à la différence de solubilité des sulfates. Ils désignèrent ce composé sous le nom d'*isoquinoléine*. Il est facile de voir que la quinoléine ne peut présenter qu'un seul isomère (au moins ayant une structure analogue); l'isoquinoléine pourra donc être ainsi représentée :



La synthèse de ce composé a pu être réalisée de la façon suivante : l'homophtalimide, traitée par le perchlorure de phosphore, se convertit en dichlorisoquinoléine (Gabriel) :

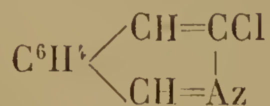


et celle-ci, chauffée à 200° avec l'iode et le phosphore rouge, se convertit en isoquinoléine.

L'isoquinoléine est liquide et bout à 236°; elle se prend à 0° en une masse cristalline fusible à 20-22°; elle forme un picrate fusible à 220°, et s'unit avec l'iodure d'éthyle en donnant un iodéthylate fusible à 148°.

Lorsque, dans la préparation de ce composé, on emploie une

quantité insuffisante d'acide iodhydrique, on n'enlève que l'un des atomes de chlore; et on obtient la chloroisoquinoléine :



qui cristallise en tables incolores fusibles à 47°, bouillant à 280°.

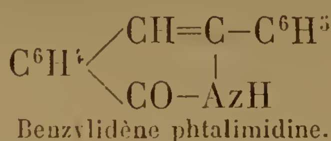
Le dérivé dichloré, produit direct de l'action du perchlorure de phosphore sur l'homophtalimide, est liquide et bout à 305°.

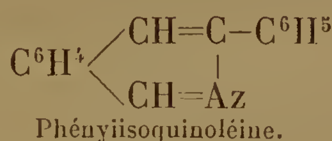
L'acide sulfurique fumant le transforme en acide sulfoisoquinoléique $C^9H^6Az—SO^3H$; son sel de baryum renferme 9 molécules d'eau et en perd 7 dans l'air sec.

Traitée au bain-marie par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'isoquinoléine se convertit en un dérivé tétrahydrogéné $C^9H^{11}Az$, liquide bouillant à 233°. Ce corps est peu soluble dans l'eau et réduit le nitrate d'argent. C'est un acide énergique; il attire l'acide carbonique de l'air et forme des sels bien cristallisés; son chlorhydrate fond à 195°; il est très soluble dans l'alcool; son sulfate fond à 231°.

La réaction qui fournit l'isoquinoléine permet d'obtenir ses homologues; ainsi, en partant de la diméthylhomophtalimide, on obtient une diméthylisoquinoléine bouillant à 274°.

De même, au moyen de l'isobenzylidène phtalimidine, on obtient la *phénylisoquinoléine :*





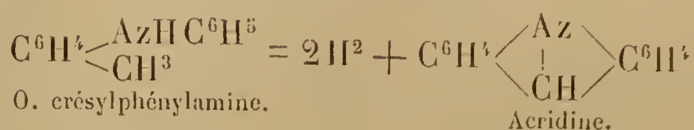
Ce dernier composé cristallise en lames fusibles à 103°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et les acides.

ACRIDINE.

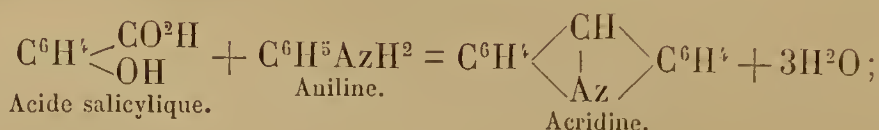
1277. — On trouve dans les portions supérieures des goudrons de houille une substance qui a été désignée par Græbe et Caro sous le nom d'*acridine* et que l'on peut en retirer de la façon suivante : on recueille la portion qui distille entre 300 et 360°, on l'épuise par l'acide sulfurique étendu et on précipite la liqueur par le dichromate de potassium, puis on épuise le précipité par l'eau bouillante. Les solutions aqueuses laissent déposer par refroidissement des cristaux orangés de chromate d'acridine. Ceux-

ci, décomposés par l'ammoniaque, fournissent la base libre, que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool étendu.

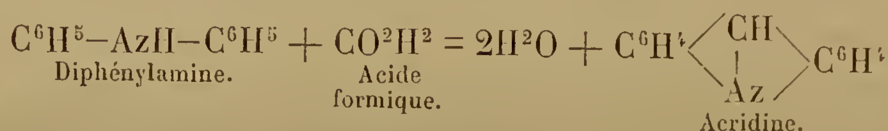
Elle prend naissance lorsque l'on fait passer dans un tube chauffé au rouge des vapeurs d'o. crésylphénylamine (Græbe) :



Lorsque l'on chauffe à 260° un mélange d'aniline et d'acide salicylique avec du chlorure de zinc, il se produit de l'acridine (Mœlhau) :



Enfin l'acide formique réagit sur la diphénylamine en présence de chlorure de zinc en donnant de l'acridine (Bernthsen et Bender) :



Ces deux synthèses montrent bien la constitution de ce composé.

L'acridine cristallise en prismes orthorhombiques jaunâtres, fusibles à 107°, distillant sans décomposition au-dessus de 360°, mais se sublimant dès 100° ; elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool, l'éther et les hydrocarbures ; ces solutions, qui sont légèrement alcalines, présentent une belle fluorescence bleue.

C'est un corps très stable, qui n'est pas attaqué par la plupart des réactifs ; elle forme avec les acides des sels bien définis. Le *chlorhydrate* $C^{13}H^{9}Az,HCl,H^{2}O$ forme de grands prismes jaunes très solubles dans l'eau et l'alcool, et se dissociant par un excès d'eau. Le *sulfate neutre* $2\,C^{13}H^{9}AzSO^{4}H^{2},H^{2}O$ forme de belles aiguilles jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante.

Quand on chauffe une solution alcoolique d'acridine avec de l'amalgame de sodium, il y a fixation d'hydrogène et formation de *dihydroacridine* $C^{13}H^{11}Az$. Celle-ci, purifiée par cristallisations dans l'alcool, cristallise en prismes incolores, fusibles à 169°, sublimables, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'éther. Lorsqu'on la chauffe avec de l'acide

sulfurique et du dichromate de potassium, elle se convertit en chromate d'acridine.

En même temps que la dihydroacridine, il se produit un isomère insoluble dans les dissolvants usuels, soluble dans la nitrobenzine bouillante, se dédoublant quand on le chauffe en hydrogène et acridine.

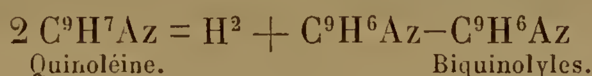
Les hydroacridines ne sont pas des bases; elles se dissolvent dans les acides concentrés, mais sans former de sels.

Lorsque l'on chauffe la dihydroacridine avec l'acide iodhydrique concentré, elle fixe de nouveau six atomes d'hydrogène en donnant l'*octohydroacridine* $C^{13}H^{17}Az$, fusible à 84°, bouillant à 320°. Sa solution réduit le nitrate d'argent ammoniacal; avec les anhydrides acétique et benzoïque, elle fournit les dérivés acétylé et benzoylé correspondants.

L'octohydroacridine est une base; *son chlorhydrate* $C^{13}H^{17}Az,HCl$ cristallise en lames incolores.

DIQUINOLÉINES.

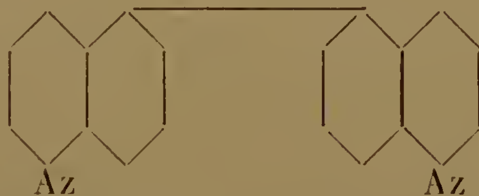
1278. — Anderson avait obtenu, dans l'action du sodium sur la quinoléine, une base qu'il avait considérée comme un produit de polymérisation, la *diquinoléine* $C^{18}H^{14}Az^2$. En réalité ce composé prend naissance par condensation de deux molécules de quinoléine avec départ de deux atomes d'hydrogène :



$$2\,C^9H^7Az = H^2 + C^9H^6Az{-}C^9H^6Az$$

Quinoléine. Biquinolyles.

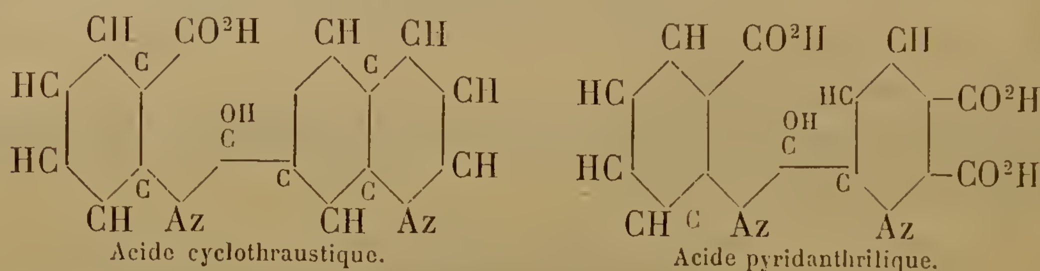
Ces composés, que l'on désigne sous le nom de *biquinolyles*, peuvent présenter de très nombreuses formes isomériques; nous les rangerons en 3 classes suivant que les atomes d'hydrogène soustraits font tous deux partie du noyau pyridique, ou du noyau benzénique, ou enfin que l'un appartient au noyau pyridique, et l'autre au noyau benzénique. Quant à la nomenclature de ces corps, elle dérive de celle des composés de la quinoléine; ainsi la formule :



représentera le γ *anabiquinolyle*.

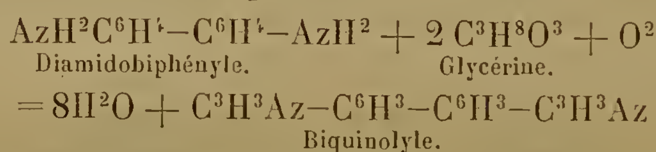
L'$\alpha\alpha$ *biquinolyle* n'est autre que le corps désigné par Anderson

sous le nom de diquinoléine. Il cristallise en lamelles fusibles à 176°, bouillant au-dessus de 300°. Par oxydation, il fournit d'abord l'acide cyclothraustique $C^{17}H^{12}Az^2O^3$, cristallisé en aiguilles fusibles à 252°, facilement soluble dans l'alcool et la benzine. Il se produit en même temps de l'acide quinaldique (ou quinoléine α carbonique) et de l'acide anthranilique. La formation de ces deux derniers acides suffirait pour démontrer la formule que nous avons indiquée pour ce biquinolyle; mais par oxydation de l'acide cyclothraustique, Weidel et Strache ont obtenu de l'acide pyridanthirilique $C^{15}H^{10}Az^2O^7$, qui se scinde à son tour en acide isocinchoméronique et anthranilique. Les formules suivantes rendent bien compte de ces dédoublements :



Acide cyclothraustique. Acide pyridanthrilique.

Les biquinolyles réunis par les noyaux benzéniques ont été obtenus en traitant les divers diamidobiphényles par la méthode de Skraup, c'est-à-dire par la glycérine en présence d'acide sulfurique et d'un oxydant tel que la nitrobenzine



$$AzH^2C^6H^4{-}C^6H^4{-}AzH^2 + 2\,C^3H^8O^3 + O^2$$
Diamidobiphényle. Glycérine.
$$= 8H^2O + C^3H^3Az{-}C^6H^3{-}C^6H^3{-}C^3H^3Az$$
Biquinolyle.

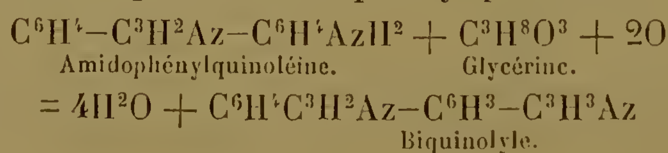
On obtiendra les différents isomères en partant des divers diamidobiphényles.

L'*o. p. biquinolyle* a été obtenu par Fischer au moyen de la diphényline; il fond à 148°.

Le *diparabiquinolyle* se prépare de même au moyen de la benzidine; il fond à 177°.

Enfin le *dianabiquinolyle* se produit dans la distillation sèche de l'acide quinoléine a. sulfonique; il fond à 255° et donne par oxydation uniquement de l'acide quinoléine a. carbonique.

La troisième classe de biquinolyles a été obtenue en appliquant la méthode de Skraup aux amidophénylquinoléines :



$$C^6H^4{-}C^3H^2Az{-}C^6H^4AzH^2 + C^3H^8O^3 + 2O$$
Amidophénylquinoléine. Glycérine.
$$= 4H^2O + C^6H^4C^3H^2Az{-}C^6H^3{-}C^3H^3Az$$
Biquinolyle.

L'α *métabiquinolyle* obtenu par la méthode précédente fond à 192°. Il est identique avec un biquinolyle obtenu par Weidel dans la distillation sèche de l'acide cinchonique.

L'α *parabiquinolyle* fond à 144°.

Le γ *orthobiquinolyle* fond à 122°.

Le γ *métabiquinolyle* fond à 248°.

Il faut remarquer que l'on ne connaît pas de biquinolyle substitué en situation β, les composés de cet ordre étant toujours les plus difficiles à obtenir de synthèse.

CINCHONINE.

1279. — Nous devons vraisemblablement rattacher aux biquinolyles les alcaloïdes des quinquinas et même ceux des strychnées.

Les divers quinquinas renferment de très nombreux alcaloïdes parmi lesquels nous n'en étudierons que quatre, isomères deux à deux : la cinchonine, la cinchonidine, la quinine et la quinidine.

La cinchonine et la quinine ont été découvertes par Pelletier et Caventou qui les obtenaient de la façon suivante : l'écorce de quinquina concassée est mise à bouillir avec 8 à 10 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique concentré ; au bout d'une heure, on verse la décoction sur une toile, on fait bouillir une seconde et même une troisième fois avec de l'eau acidulée, on réunit ces eaux et on les précipite par la chaux. Il se forme un précipité de sulfate de calcium contenant toute la quinine. On le comprime à la presse, puis on l'épuise par l'alcool concentré qui ne dissout que les alcaloïdes. On chasse l'alcool et on convertit les alcaloïdes en sulfates basiques que l'on fait cristalliser ; le sulfate de quinine se dépose, tandis que celui de cinchonine, plus soluble, reste dans les eaux mères.

On préfère aujourd'hui extraire ces alcaloïdes en mélangeant le quinquina d'une certaine quantité de chaux, et épuisant le mélange par les pétroles légers. Les alcaloïdes mis en liberté par la chaux se dissolvent dans le pétrole qui les abandonne par refroidissement. On les sépare en les convertissant en sulfates, puis on décompose ceux-ci par l'ammoniaque.

La *cinchonine* $C^{19}H^{22}Az^{2}O$ cristallise en prismes quadratiques anhydres, fusibles à 260°, ne distillant pas sans décomposition. Elle est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther, assez soluble

dans l'alcool et le chloroforme. C'est une base diacide, formant des sels neutres et des sels acides.

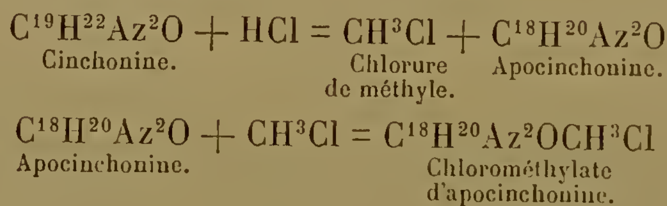
Le *chlorhydrate* $C^{19}H^{22}Az^2O,HCl,2H^2O$ forme des prismes rhomboïdaux peu solubles dans l'eau ; le sel neutre, $C^{19}H^{22}Az^2O,2HCl$, forme de belles tables orthorhombiques très solubles dans l'eau ; la solution est acide au papier de tournesol. Le *chloroplatinate* $C^{19}H^{22}Az^2O,2HCl,PtCl^4$ est un précipité jaune clair.

Le *sulfate de cinchonine* $(C^{19}H^{22}Az^2O),SO^4H^2,2H^2O$ forme des prismes rhomboïdaux solubles dans 50 parties d'eau, inaltérables à l'air, mais perdant leur eau de cristallisation à 100°. Il est employé en médecine.

Lorsque l'on traite la cinchonine par le chlore, elle donne un dérivé bichloré $C^{19}H^{20}Cl^2Az^2O$; avec le brome, on obtient un mélange du dérivé monobromé et du dérivé dibromé.

La cinchonine est une base tertiaire ; elle s'unit avec l'iodure de méthyle bouillant, en donnant un *iodométhylate* $C^{19}H^{22}Az^2O,CH^3I$, soluble dans l'eau bouillante, et s'en déposant par refroidissement en belles aiguilles brillantes ; l'oxyde d'argent humide le décompose avec formation de méthylhydrate de cinchonine, base énergique et très oxydable à l'air.

Lorsque l'on chauffe la cinchonine avec l'acide chlorhydrique concentré, il n'y a pas départ de chlorure de méthyle ; toutefois on obtient une base, de formule $C^{19}H^{23}Az^2OCl$, qui possède les propriétés des chlorures d'ammonium quaternaires ; ainsi le chlore n'en est pas déplacé par l'ammoniaque, mais bien par l'oxyde d'argent. Aussi Skraup admet-il l'existence dans la cinchonine d'un groupe OCH^3, et l'action de l'acide chlorhydrique serait exprimée par les deux équations suivantes :



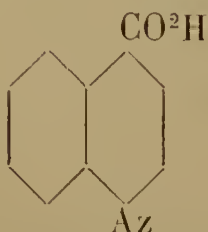
$$\underset{\text{Cinchonine.}}{C^{19}H^{22}Az^2O} + HCl = \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Apocinchonine.}}{C^{18}H^{20}Az^2O}$$

$$\underset{\text{Apocinchonine.}}{C^{18}H^{20}Az^2O} + CH^3Cl = \underset{\text{Chlorométhylate d'apocinchonine.}}{C^{18}H^{20}Az^2OCH^3Cl}$$

en appelant *apocinchonine* l'homologue inférieur de cette base, qui renferme un oxhydrile au lieu du méthoxyle.

L'oxydation de la cinchonine par le permanganate ou par l'acide chromique fournit une substance neutre, la *cinchothénine* $C^{18}H^{20}Az^2O^3$ et l'acide *carboxycinchonique* ou *cinchoninique* et ses produits de décomposition, les acides cinchoméronique et quino-

léique (Willm et Caventou). Nous rappelons que l'acide cinchoninique est un acide carboquinoléique ayant pour formule :



Cet acide représente environ la moitié du poids de la cinchonine soumise à l'oxydation. Cela nous montre donc qu'il existe dans la cinchonine un groupe quinoléique C^9H^6Az, uni au reste de la molécule en situation γ ; nous pouvons donc représenter la cinchonine par la formule :



$$C^9H^6Az{-}C^9H^{14}AzOCH^3$$

Outre l'acide cinchoninique, on obtient comme produits d'oxydation de la cinchonine une masse incristallisable qui contient de la cynurine (oxyquinoléine), des produits donnant des bases pyridiques par distillation avec la poudre de zinc ; il paraît donc vraisemblable que le second atome d'azote de la cinchonine fait également partie d'un noyau quinoléique.

Lorsque l'on traite le chlorhydrate de cinchonine par le perchlorure de phosphore mélangé d'oxychlorure, on convertit la cinchonine en un dérivé chloré :



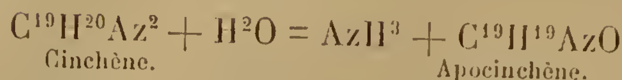
$$4\ C^{19}H^{22}Az^2O + PCl^5 = PO^4H^3 + HCl + C^{19}H^{21}Cl\,Az^2$$

Cinchonine. — Chlorure de cinchonine.

Ce chlorure de cinchonine cristallise en prismes rhomboïdaux fusibles à 72°. Puisque nous avons admis dans la cinchonine l'existence d'un groupe OCH^3, le remplacement de l'oxygène par du chlore ne peut avoir lieu qu'avec formation de chlorure de méthyle ; mais celui-ci s'unit à l'azote tertiaire de la cinchonine pour former un chlorométhylate.

Lorsque l'on traite ce chlorure par la potasse alcoolique, il perd de l'acide chlorhydrique, et donne un composé $C^{19}H^{20}Az^2$, le *cinchène*, cristallisé en paillettes fusibles à 124°, et qui est une base tertiaire comme la cinchonine elle-même. Chauffé avec l'acide chlorhydrique aqueux, le cinchène perd une molécule d'ammo-

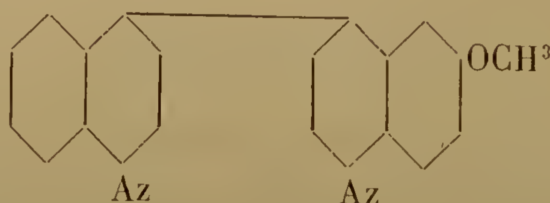
niaque et fixe une molécule d'eau, en donnant un corps oxygéné, l'*apocinchène* :



$$C^{19}H^{20}Az^2 + H^2O = AzH^3 + C^{19}H^{19}AzO$$

Cinchène. Apocinchène.

cristallisé en aiguilles fusibles à 309°. Ce composé renferme un oxhydrile, car il donne un éther benzoïque, un dérivé méthoxylé, etc. L'apocinchène possédant les propriétés d'un phénol, Comstock et Königs concluent que le groupe $C^9H^{14}AzOCH^3$ de la cinchonine renfermait un noyau benzénique; comme nous y avons déjà montré la présence d'un groupement pyridique, ce groupe doit avoir la constitution d'une quinoléine. Le noyau fondamental de la cinchonine paraît donc pouvoir être représenté par le schéma :



la place du méthoxyle OCH^3 n'étant pas encore déterminée.

CINCHONIDINE.

1280. — La cinchonidine, isomère de la cinchonine, a été découverte en 1848 par Winckler ; elle accompagne la cinchonine dans la plupart des écorces et paraît même pouvoir exister seule dans certaines. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux fusibles à 210° ; elle est très peu soluble dans l'alcool. Ses réactions sont analogues à celles de la cinchonine ; ainsi l'acide chlorhydrique concentré la transforme en une base chlorée $C^{19}H^{23}ClAz^2O$; l'oxydation la convertit en *cinchoténidine* et acide cinchoninique ; enfin, par l'action du perchlorure de phosphore, on obtient un *chlorure de cinchonidine* $C^{19}H^{21}ClAz^2$, fusible à 108°, que la potasse alcoolique convertit en cinchène identique à celui qui dérive de la cinchonine. Il s'ensuit que l'isomérie de ces deux bases ne tient qu'à la place occupée par l'oxygène, qui est fixé sur deux atomes de carbone différents, mais voisins dans ces deux bases, puisque toutes deux reproduisent le même cinchène par départ de H^2O.

On rencontre encore dans la cinchonine du commerce une base

qui renferme H^2 en plus ; c'est l'*hydrocinchonine* (*cinchotine*) qui résiste à l'action du permanganate de potassium, et par suite se retrouve inaltérée mélangée aux produits d'oxydation de la cinchonine (Wilm et Caventou). Elle cristallise en prismes fusibles à 277°, et fournit aussi de l'acide cinchoninique par oxydation au moyen de l'acide chromique.

QUININE $C^{20}H^{24}Az^2O^2$.

1281. — Nous avons indiqué plus haut, à propos de la cinchonine, le procédé d'extraction des alcaloïdes du quinquina, et la séparation de la quinine et de la cinchonine ; nous n'avons donc plus à y revenir. La quinine, précipitée de ses sels par addition d'ammoniaque, renferme un nombre de molécules d'eau de cristallisation variables suivant les conditions de sa préparation. Cristallisée dans l'alcool, elle est anhydre et fond à 177°. Elle est très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther ; ses solutions sont lévogyres.

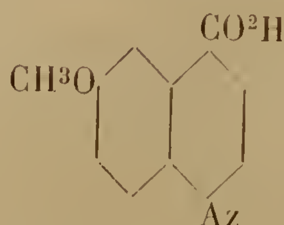
La quinine se dissout dans les acides en formant des sels bien cristallisés qui présentent une belle fluorescence bleue lorsqu'ils sont en solution étendue. C'est une base tertiaire ; elle s'unit avec les iodures alcooliques en donnant des sels bien cristallisés ; l'*iodométhylate de quinine* $C^{20}H^{24}Az^2O^2,CH^3I$ forme des aiguilles solubles dans l'eau et qui ne sont décomposées ni par l'ammoniaque, ni par la potasse ; l'oxyde d'argent humide les décompose avec formation d'hydrate.

La formule brute de la quinine ne diffère de celle de la cinchonine que par OCH^2 en plus : nous allons voir que l'on peut envisager la quinine comme la méthoxylcinchonine et que le groupe OCH^3 y est en situation para dans un des groupes quinoléiques.

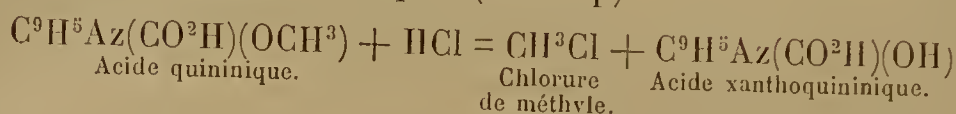
Lorsque l'on traite la quinine par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique, il y a d'abord formation d'une base chlorée ou bromée $C^{20}H^{23}ClAz^2O$, d'après une réaction semblable à celle que nous avons indiquée pour la cinchonine. Si l'on prolonge l'action de l'hydracide, il y a départ de chlorure de méthyle, et formation d'*apoquinine*, $C^{19}H^{22}Az^2O^2,2H^2O$, base soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, fusible à 160° en se décomposant.

L'oxydation au moyen de l'acide chromique fournit une base

faible, la *quiténine* $C^{19}H^{22}Az^2O^4,2H^2O$ et un acide, l'acide *quininique* ou méthoxycinchoninique.



Cet acide fond à 280° ; chauffé avec l'acide chlorhydrique concentré, il perd du chlorure de méthyle et donne un nouvel acide, l'*acide xanthoquininique* (Skraup) :



$$C^9H^5Az(CO^2H)(OCH^3) + HCl = CH^3Cl + C^9H^5Az(CO^2H)(OH)$$

Acide quininique. Chlorure de méthyle. Acide xanthoquininique.

qui se décompose à son tour en présence de chaux en donnant la p. oxyquinoléine. De même, l'action du perchlorure de phosphore fournit un *chlorure de quinine* $C^{20}H^{23}ClAz^2O$, analogue à celui que donne la cinchonine ; la potasse alcoolique le transforme en *quinène* $C^{20}H^{22}Az^2O,2H^2O$, fusible à 81°, que l'acide bromhydrique aqueux convertit en *apoquinène* $C^{19}H^{19}AzO$, fusible à 246°. Cette grande analogie de réactions avec la cinchonine, permet donc de représenter la quinine par la même formule que la cinchonine ayant en plus un groupe OCH^3 en situation para.

SELS DE QUININE.

1282. — La quinine est une base diacide qui forme des sels bien cristallisés ; les sels neutres sont généralement solubles, les sels basiques le sont moins. Le *chlorhydrate neutre* $C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCl$ est peu stable ; quand on le fait cristalliser dans l'eau, il perd de l'acide chlorhydrique et laisse le sel basique ; le *chloroplatinate* $C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCl,PtCl^4,H^2O$ est un précipité orangé. Le *chlorhydrate basique* $C^{20}H^{24}Az^2O^2,HCl,3H^2O$ cristallise en longues aiguilles soyeuses peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans un petit excès d'acide chlorhydrique.

Le *sulfate neutre de quinine* $C^{20}H^{24}Az^2O^2,SO^4H^2,7H^2O$ forme de beaux prismes orthorhombiques très solubles dans l'eau ; le sulfate basique $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2SO^4H^2,7H^2O^2$ est soluble dans 740 parties d'eau, et 60 parties d'alcool froid ; il est plus soluble dans l'alcool bouillant, et se dissout aisément dans un léger excès d'acide. Ses solutions étendues présentent une belle fluorescence

bleue qui sert à faire reconnaître la quinine, car les autres alcaloïdes des quinquinas ne la présentent pas.

Lorsque l'on ajoute une solution alcoolique d'iode à du sulfate de quinine, il se dépose de larges lames verdâtres connues sous le nom d'*hérapatite* et ayant pour formule $C^{20}H^{24}Az^2O^2I^2SO^4H^2,5H^2O$. Ces lames possèdent la double réfraction et ont en outre comme la tourmaline la propriété d'absorber le rayon extraordinaire, de façon que deux de ces lames placées en croix ne se laissent plus traverser par la lumière.

La quinine est employée en médecine comme fébrifuge et comme antithermique; c'est un médicament fort précieux, mais souvent fraudé à cause de son prix élevé. Le sel le plus employé est le sulfate basique; il doit être soumis aux essais suivants : 1° il ne doit pas céder à l'eau une quantité appréciable de matière; 2° il doit se dissoudre immédiatement par addition d'une trace d'acide sulfurique; 3° on pèse 1 gramme de sulfate de quinine, on l'introduit dans un tube à essai avec 10 centimètres cubes d'éther d'une densité de 0,74 et 2 centimètres cubes d'ammoniaque, et on agite; s'il y a dans le sulfate essayé de la cinchonine, de la cinchonidine ou de la quinidine, ces bases étant insolubles dans l'éther et dans l'eau, forment une couche solide blanche à la surface de séparation des deux liquides; au contraire, la quinine se dissout dans l'éther. Si donc on veut doser la quinine, on décante l'éther, on l'évapore et on pèse le résidu; 4° l'addition d'eau de chlore, puis d'ammoniaque, donne avec les sels de quinine une belle coloration verte.

QUINIDINE.

1283. — A côté de la quinine, on trouve dans les quinquinas une base isomérique, la *quinidine*, que l'on peut extraire des eaux mères qui ont laissé déposer les sulfates de quinine et de cinchonine, ou des quinoïdines commerciales. On dissout 100 grammes de quinoïdine dans 50 grammes d'acide tartrique et 200 grammes d'eau; on filtre et on abandonne le mélange pendant quelques jours. Il se prend en une bouillie cristalline que l'on exprime et que l'on dissout dans 14 fois son poids d'eau bouillante; le tartrate de quinidine cristallise par refroidissement.

Elle se dépose de sa solution dans l'alcool étendu en prismes orthorhombiques fusibles à 168°; elle est très peu soluble dans l'eau

et l'éther, plus soluble dans l'alcool. Ses solutions dans les acides ne sont pas fluorescentes; avec l'eau de chlore et l'ammoniaque, elles donnent la même coloration verte que la quinine elle-même.

A l'oxydation, elle donne la *quiténidine* fusible à 246°, par conséquent isomérique avec la quiténine. Traitée par le perchlorure de phosphore, elle donne un chlorure de quinidine différent de celui que donne la quinine, mais fournissant le même quinène par l'action de la potasse alcoolique; l'isomérie de la quinine et de la quinidine ne tient donc, comme celle de la cinchonine et de la cinchonidine, qu'à la place occupée par l'un des atomes d'oxygène.

STRYCHNINE.

1284. — La strychnine et la brucine ont été retirées de la noix vomique par Pelletier et Caventou, au moyen d'un traitement semblable à celui qui leur avait permis d'isoler les alcaloïdes du quinquina. On préfère aujourd'hui épuiser les noix vomiques (*strychnos nux vomica*) mélangées de chaux, par l'alcool bouillant qui dissout les alcaloïdes; ceux-ci sont épuisés par l'alcool faible qui ne dissout que la brucine et la matière colorante; enfin on achève la purification en convertissant les alcaloïdes en nitrates; celui de strychnine, peu soluble, cristallise le premier, tandis que celui de brucine, difficilement cristallisable, reste dans les eaux mères.

La *strychnine* se dépose de ses solutions alcooliques en prismes volumineux presque insolubles dans l'eau, et lui communiquant cependant une saveur amère très prononcée. Regnault a proposé pour cet alcaloïde la formule $C^{21}H^{22}Az^2O^2$; Claus, celle $C^{22}H^{22}Az^2O$, qui me paraît s'accorder mieux avec les analyses des dérivés de la strychnine; toutefois, nous admettrons la formule en C^{21} qui est généralement adoptée.

La strychnine est très peu soluble dans les divers dissolvants; ceux qui la dissolvent le mieux sont le chloroforme et l'alcool à 90°. C'est une base monoacide; ses sels sont précipités de leur dissolution par un léger excès d'acide.

Le *chlorhydrate de strychnine* $C^{21}H^{22}Az^2O^2,HCl, 1^1/_2 H^2O$ cristallise en aiguilles déliées; le *sulfate neutre* $(C^{21}H^{22}Az^2O^2)^2SO^4H^2,7H^2O$ forme de petits prismes rectangulaires, assez solubles dans l'eau. Leur solution, additionnée d'acide sulfurique, donne de fines aiguilles déliées de sulfate acide, se dissociant quand on le fait recristalliser dans l'eau pure.

Le chlore précipite les solutions de sels de strychnine; on obtient ainsi un mélange de *strychnine monochlorée* $C^{21}H^{21}ClAz^2O^2$ et de *strychnine trichlorée* $C^{21}H^{19}Cl^3Az^2O^2$; de même avec l'acide azotique, il se forme de la *dinitrostrychnine* $C^{21}H^{20}(AzO^2)^2Az^2O^2$, en cristaux jaunes se décomposant à 205°.

Chauffée à 140° avec l'eau de baryte, elle se convertit en *dihydrostrychnine* $C^{21}H^{26}Az^2O^4$, base énergique absorbant l'oxygène de l'air.

La strychnine est une base tertiaire; l'iodure de méthyle la convertit en un iodométhylate $C^{21}H^{22}Az^2O^2,CH^3I$, qui cristallise en lames nacrées indécomposables par l'ammoniaque et la potasse.

Distillée sur la poudre de zinc, la strychnine fournit une lutidine bouillant à 173°, de l'ammoniaque, de l'éthylène, de l'acétylène et du carbazol.

L'oxydation au moyen du permanganate donne un acide, l'*acide strychnique* $C^{11}H^{11}AzO^2,H^2O$, acide monobasique, qui est vraisemblablement un acide carboquinoléique (Hanriot); enfin, avec l'acide chromique, Hanssen obtint un acide fusible à 285°, produit d'oxydation moins avancé, ayant pour formule $C^{16}H^{18}Az^2O^4,2H^2O$.

Les sels de strychnine agissent très vivement sur l'organisme; c'est le type des poisons tétaniques. A la dose de quelques milligrammes elle est employée en médecine. On s'en sert également pour empoisonner les grands fauves, et la strychnine est pour cet usage l'objet d'une préparation industrielle importante.

On peut reconnaître la strychnine par la réaction suivante : on dissout l'alcaloïde solide dans l'acide sulfurique concentré, et on ajoute une trace d'une solution d'acide chromique dans l'acide sulfurique; il se manifeste une belle coloration bleue qui disparaît par addition d'eau. On peut remplacer l'acide chromique par le peroxyde de plomb. Cette réaction est extrêmement sensible, mais elle est masquée par un grand nombre de corps réducteurs, tels que l'alcool méthylique, la morphine, la brucine; aussi la brucine du commerce renferme-t-elle toujours des quantités notables de strychnine que l'on ne peut déceler de cette façon; le meilleur procédé pour la rechercher dans un tel mélange consiste à la dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, et à ajouter la quantité d'acide azotique strictement nécessaire pour décomposer la brucine; une fois que la coloration rouge

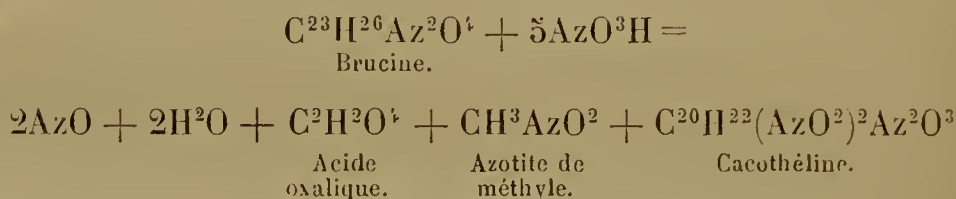
a disparu, on ajoute l'acide chromique, qui donne la coloration bleue de la strychnine.

BRUCINE $C^{23}H^{26}Az^2O^4$.

1285. — La brucine existe à côté de la strychnine dans la noix vomique; nous avons dit que ces deux bases étaient converties en nitrates; celui de strychnine cristallise et celui de brucine reste dans les eaux-mères; on la précipite de son nitrate par addition d'ammoniaque. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, plus solubles dans l'eau et l'alcool que la strychnine; elle est presque insoluble dans l'éther.

Le *chlorhydrate* $C^{23}H^{26}Az^2O^4,HCl$ forme des aiguilles inaltérables à l'air; le *sulfate* $(C^{23}H^{26}Az^2O^4)^2SO^4H^2,7H^2O$ forme de longues aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool.

Le brome la convertit en *monobromobrucine* $C^{23}H^{25}BrAz^2O^4$; l'acide azotique la transforme en un dérivé nitré, la *cacothéline*.



$$\underset{\text{Brucine.}}{C^{23}H^{26}Az^2O^4} + 5AzO^3H =$$

$$2AzO + 2H^2O + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Azotite de méthyle.}}{CH^3AzO^2} + \underset{\text{Cacothéline.}}{C^{20}H^{22}(AzO^2)^2Az^2O^3}$$

La cacothéline cristallise en paillettes se décomposant sans fondre, peu solubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans l'acide azotique étendu; c'est encore une base très faible; mais, en même temps, elle a la propriété de se dissoudre dans les alcalis et même de former avec eux des combinaisons définies.

La brucine s'unit avec les iodures alcooliques; l'*iodométhylate* $C^{23}H^{26}Az^2O^2,CH^3I$ cristallise en lamelles brillantes renfermant huit molécules d'eau et indécomposables par l'ammoniaque et la potasse.

L'action de l'acide azotique nous avait déjà montré dans la brucine la présence d'un groupe méthylique. Lorsqu'on la chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré, elle perd une, puis deux molécules de chlorure de méthyle; on peut donc admettre dans ce composé la présence de deux méthoxyles.

L'oxydation de la brucine par l'acide chromique a fourni à Hanssen le même acide $C^{16}H^{18}Az^2O^4$ qu'il a obtenu dans l'oxydation de la strychnine; il faut donc admettre que ces deux com-

posés renferment un même groupe $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{2}$, et par suite que le noyau serait le même pour ces deux bases.

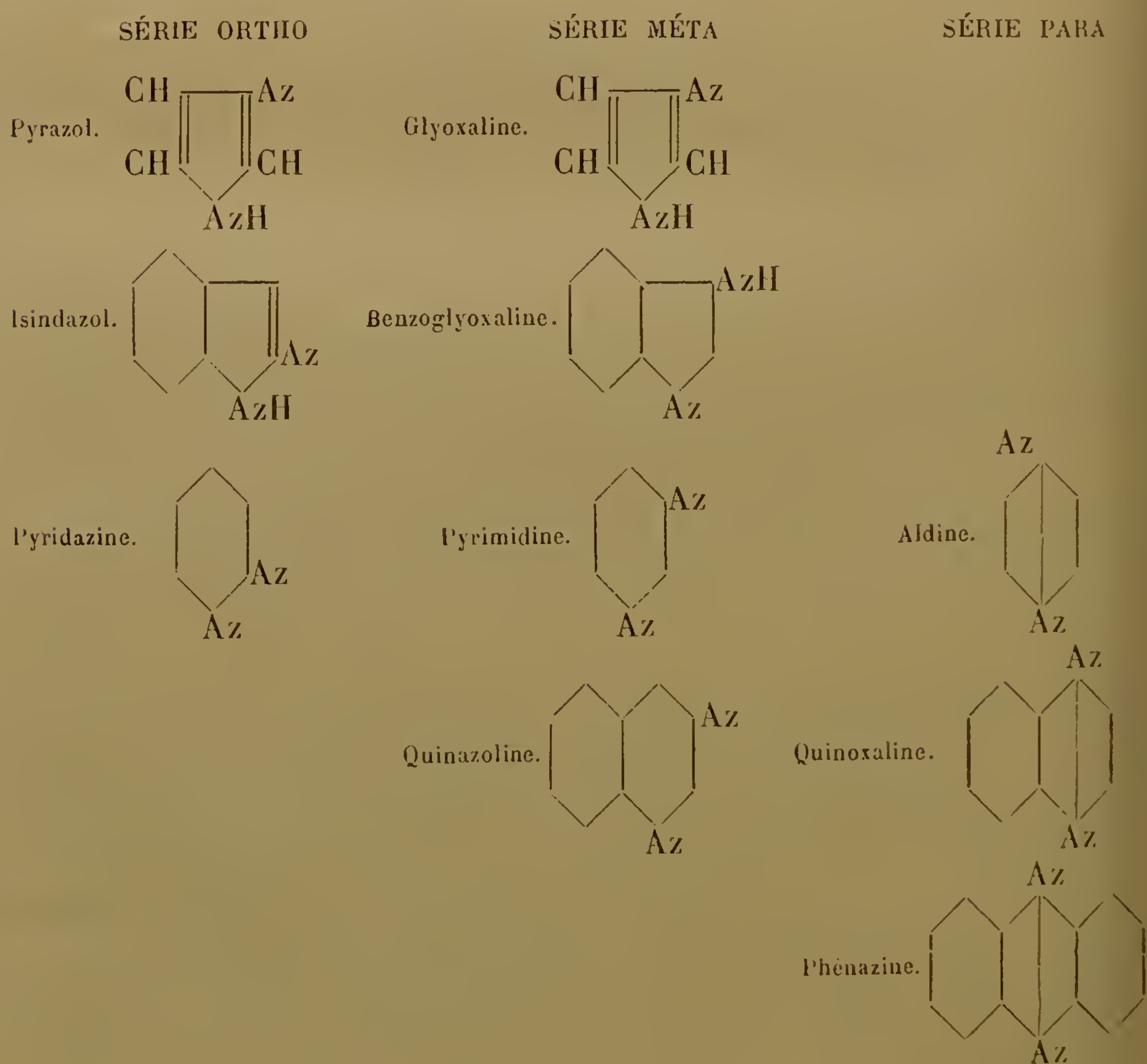
La brucine peut être caractérisée par une réaction fort sensible : si on ajoute à sa dissolution de l'acide azotique, on obtient une belle coloration rouge qui passe peu à peu au jaune; l'addition à ce moment d'un réducteur tel que l'acide sulfureux ou le chlorure stanneux fait passer la coloration au bleu. Cette réaction très sensible n'est pas masquée par la strychnine.

CHAPITRE XIII

NOYAUX A 2 ATOMES D'AZOTE.

1286. — La pyridine, la quinoléine et l'acridine dérivaient de la benzine, de la naphtaline et de l'anthracène par remplacement d'un groupe CH par un atome d'azote. Cette même substitution peut être répétée plusieurs fois dans un même hydrocarbure, et donnera alors naissance aux noyaux renfermant plusieurs atomes d'azote.

Depuis quelques années, on a décrit un très grand nombre de ces composés. Pour nous en faciliter l'étude, nous les diviserons en trois catégories suivant que les atomes d'azote sont en situation ortho, méta ou para.

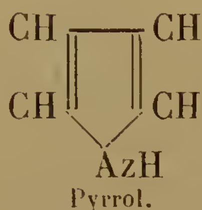


La situation relative de ces atomes d'azote offre en effet plus d'importance, au point de vue des modes de formation et des propriétés générales, que la structure même du noyau.

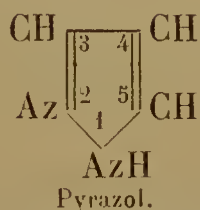
SÉRIE ORTHO

PYRAZOL.

1287. — Le pyrazol dériverait du pyrol par remplacement par un autre atome d'azote de l'un des groupes CH contigus avec l'atome d'azote.



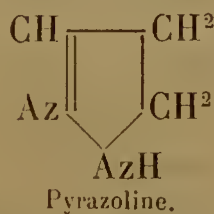
Pyrrol.



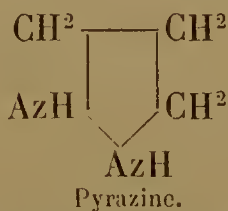
Pyrazol.

Le pyrazol lui-même n'a pas été isolé, mais on en a décrit de nombreux dérivés, principalement les dérivés phénylés. Les produits de substitution du pyrazol peuvent présenter de nombreux isomères. Pour les distinguer on est convenu de numéroter chacune des places du noyau, comme nous l'avons représenté plus haut.

De même que le pyrrol pouvait fixer quatre atomes d'hydrogène en donnant la pyrrolidine ou tétrahydropyrrol, de même le pyrazol peut fixer soit deux, soit quatre atomes d'hydrogène en donnant la pyrazoline et la pyrazine :

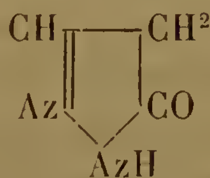


Pyrazoline.



Pyrazine.

Enfin à la pyrazoline se rattache un autre noyau, par remplacement du groupe CH^2 par un groupe CO ; c'est la *pyrazolone :*





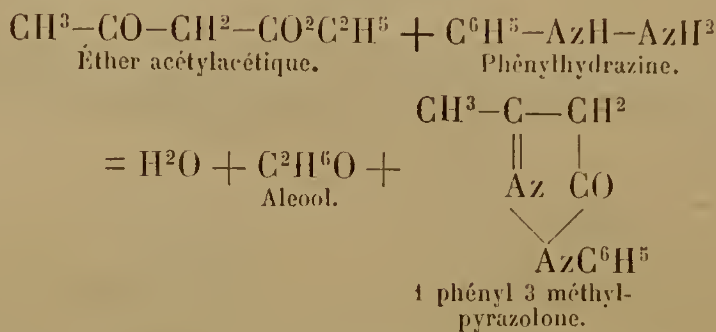
qui pourrait exister elle-même sous deux formes isomériques. Tous les composés que l'on connaît dérivent de la première.

PHÉNYLMÉTHYLPYRAZOLONE.

1288. — Les dérivés du pyrazol s'obtiennent au moyen de la phénylhydrazine :

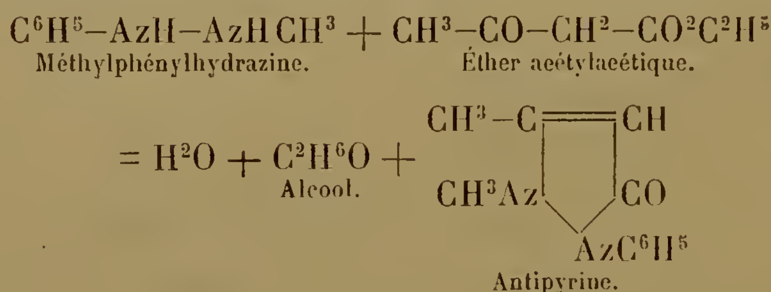


dans laquelle les deux atomes d'azote sont contigus. Lorsqu'on la fait réagir sur l'éther acétylacétique, on obtient une méthylphénylpyrazolone (Knorr) :



Ce composé offre un dérivé important connu sous le nom d'*antipyrine* ou *analgésine;* on l'obtient en chauffant à 100° un mélange d'alcool méthylique, d'iodure de méthyle et de phénylméthylpyrazolone, puis on réduit l'iodométhylate par l'acide sulfureux, et on décompose par la soude le produit de la réaction; on évapore alors à sec et on reprend par l'éther, qui dissout l'antipyrine; enfin on la purifie par cristallisation dans l'eau.

Elle se produit encore quand on traite l'éther acétylacétique par la méthylphénylhydrazine symétrique (Knorr).



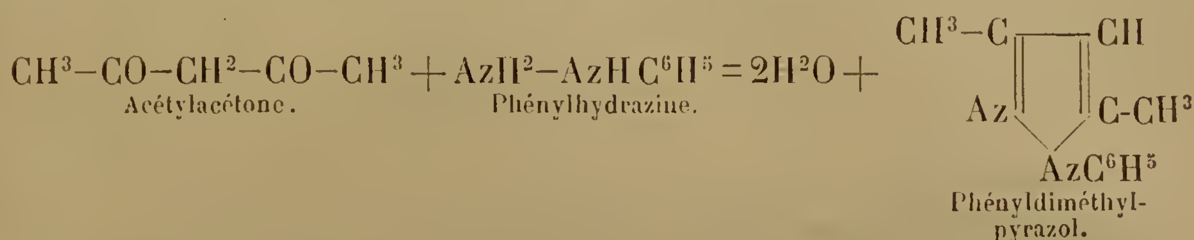
L'antipyrine cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 113°, très solubles dans l'eau, l'alcool et la benzine, peu solubles dans l'éther et la ligroïne.

Lorsqu'on la chauffe à 200° avec l'acide chlorhydrique concentré, elle est décomposée en chlorhydrates d'aniline et de méthylamine. Elle se dissout à froid dans l'acide azotique concentré; si l'on chauffe légèrement, il se produit une très vive réaction et l'addition d'eau en précipite la *nitro-antipyrine* $C^{11}H^{11}Az^2O(AzO^2)$, cristallisée en fines aiguilles.

On reconnaît l'antipyrine aux deux réactions suivantes : le chlorure ferrique la colore en rouge intense; l'acide azoteux donne une belle coloration bleu verdâtre.

L'antipyrine est employée en médecine comme antinévralgique; elle modifie profondément la nutrition des tissus.

Lorsque l'on traite la phénylhydrazine par l'acétylacétone, on obtient un *phényldiméthylpyrazol* (A. Combes) :



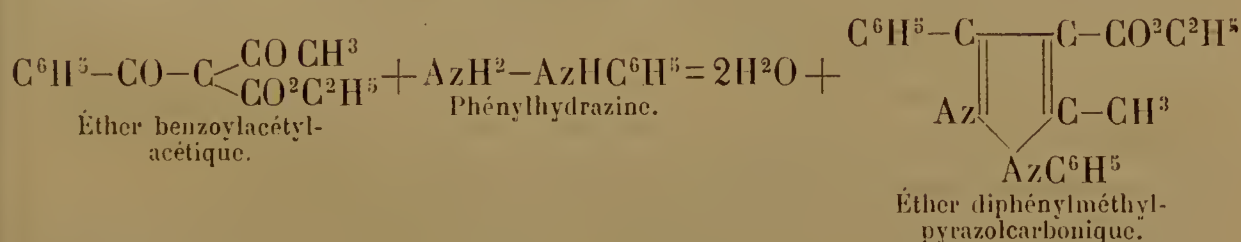
qui est une base faible, bouillant à 273°. Réduite en solution alcoolique par le sodium, elle se convertit en la pyrazoline correspondante, bouillant à 290°.

MÉTHYL DIPHÉNYLPYRAZOLS.

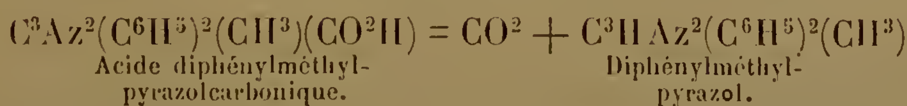
1289. — On connaît deux isomères ayant cette formule, qui ont respectivement pour constitutions :



Le premier de ces corps s'obtient en traitant l'éther benzoylacétylacétique par la phénylhydrazine :

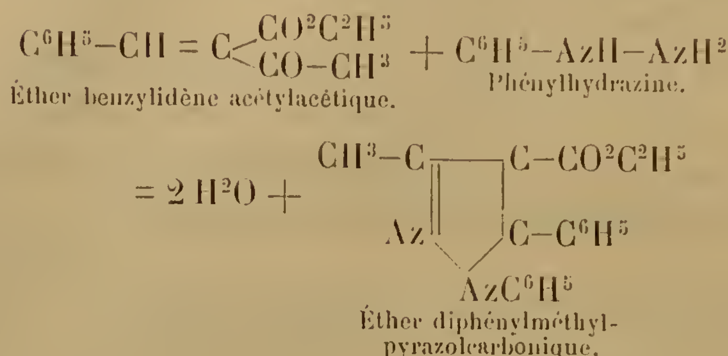


Cet éther fond à 121° et distille à une température élevée. Quand on le fait bouillir avec la potasse alcoolique, il se saponifie et donne le sel de potassium de l'acide diphénylméthylpyrazol carbonique; enfin, cet acide chauffé à 240° perd de l'acide carbonique et donne le diphénylméthylpyrazol, fusible à 63°.



Dans la réaction précédente, si l'on remplace l'éther benzoyla-

cétique par l'éther benzylidène-acétylacétique, on obtient toute une série de composés isomères avec les précédents :

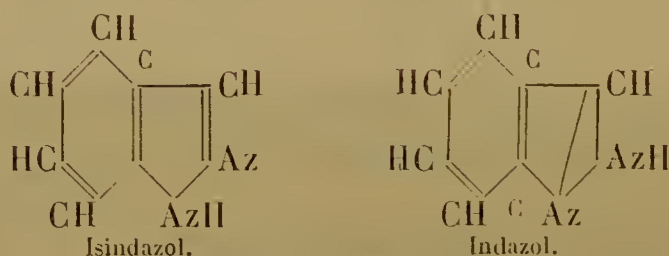


Éther diphénylméthyl-pyrazolcarbonique.

Cet éther fond à 110°, se dissout dans les acides concentrés et en est reprécipité par l'eau. L'acide qui lui correspond est peu stable; il fond à 194° en se décomposant en acide carbonique et *diphénylméthylpyrazol*. Celui-ci fond à 47°, se dissout dans les acides concentrés en formant des sels qui sont décomposés par l'eau.

INDAZOL.

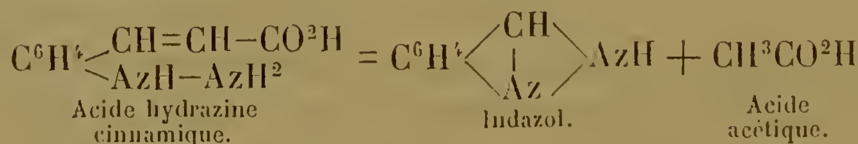
1290. — L'*indazol* peut être envisagé comme la naphtaline correspondant au pyrazol. Or cette union du groupe phényle et du groupe pyrazol peut être effectuée de deux façons différentes, ce qui fournit deux isomères.



Isindazol. Indazol.

On peut encore considérer l'*isindazol* comme de l'indol dont un groupe CH aurait été remplacé par un atome d'azote.

L'indazol s'obtient en chauffant l'hydrazine-cinnamosulfonate de sodium avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que la masse, d'abord solide, se soit liquéfiée :



Acide hydrazine cinnamique. Indazol. Acide acétique.

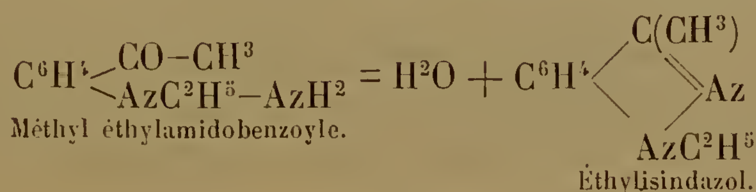
On neutralise alors par la soude, et par refroidissement l'indazol se dépose en fines aiguilles (Fischer et Tafel).

Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, peu soluble

dans l'eau froide et les alcalis; il fond à 146°,5, distille à 269°, et commence à se sublimer dès 100°. Il se dissout dans les acides concentrés en formant des sels qui se dissocient facilement au contact de l'eau.

L'indazol renferme un groupe AzH ; cet atome d'hydrogène peut être remplacé par un atome d'argent; ainsi l'indazol donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc qui est une combinaison argentique ; de même quand on le traite par le nitrite de sodium, on obtient un dérivé nitrosé cristallisé en lamelles d'un jaune d'or.

L'isindazol ou plutôt son dérivé éthylé se prépare de même au moyen du dérivé hydrazinique du méthyl-éthylamidobenzoyle :

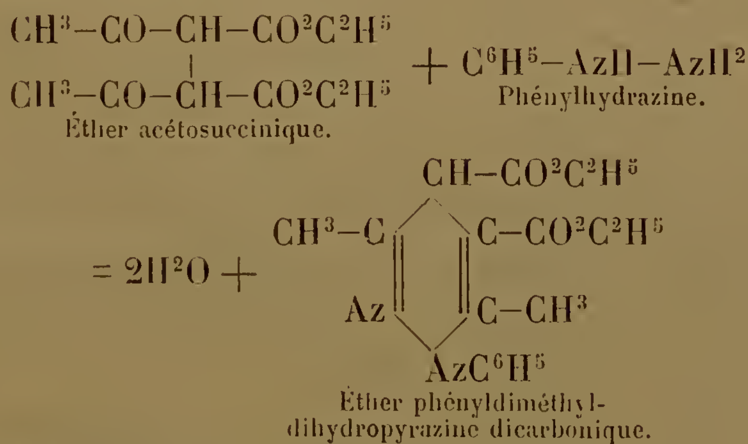


Ce composé cristallise en lamelles fusibles à 29°, volatiles avec la vapeur d'eau. Il se dissout dans les acides concentrés en donnant des sels bien cristallisés, facilement dissociables par la vapeur d'eau.

PYRIDAZINE.

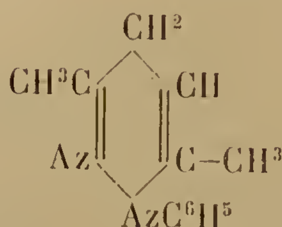
1291. — La pyridazine n'est pas plus connue à l'état de liberté que le pyrazol; mais on a pu en préparer divers dérivés.

Lorsque l'on traite la phénylhydrazine par l'éther acétosuccinique, il y a condensation et formation d'éther *phényldiméthyldihydropyrazine dicarbonique :*



Cet éther cristallise en prismes fusibles à 127°, facilement solubles dans l'alcool, la benzine et la ligroïne. Saponifié par la potasse, il régénère l'acide correspondant, et ce dernier perd de

l'acide carbonique quand on le chauffe à 220°, et se transforme en une huile rougeâtre bouillant à 176°, et se prenant en fines aiguilles fusibles à 82°, qui constituent la phényldiméthyldihydropyridazine :



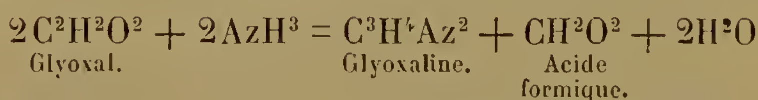
SÉRIE MÉTA.

Les composés renfermant deux atomes d'azote en situation méta sont plus nombreux que ceux où ces atomes sont en situation ortho ; les plus importants sont les glyoxalines et les pyrimidines.

GLYOXALINE.

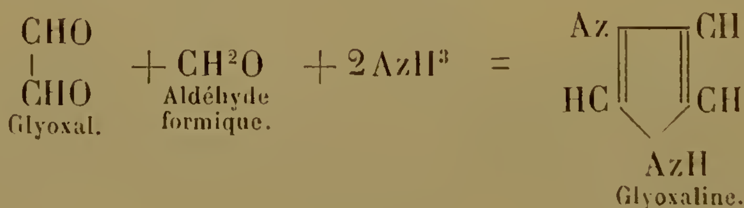
1292. — La glyoxaline a été découverte en 1858 par Debus dans l'action de l'ammoniaque sur le glyoxal. On chauffe à 60-70° une solution sirupeuse de glyoxal avec 3 fois son volume d'ammoniaque concentrée ; la liqueur brunit, et laisse déposer par refroidissement de petites aiguilles d'un alcaloïde $C^6H^6Az^4$, à constitution inconnue, la *glycosine*, tandis que les eaux mères contiennent la glyoxaline. On les évapore à sec, on reprend le résidu par l'acide oxalique, et on purifie par cristallisation l'oxalate de glyoxaline.

La réaction se passe d'après l'équation suivante :



$$\underset{\text{Glyoxal.}}{2C^2H^2O^2} + 2AzH^3 = \underset{\text{Glyoxaline.}}{C^3H^4Az^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + 2H^2O$$

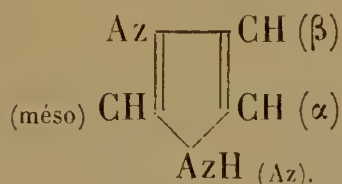
La production d'acide formique dans cette réaction montre qu'une molécule de glyoxal a dû être décomposée en aldéhyde formique et acide formique, et la réaction s'est alors effectuée entre une molécule de glyoxal, une d'aldéhyde formique, et deux d'ammoniaque de la façon suivante :



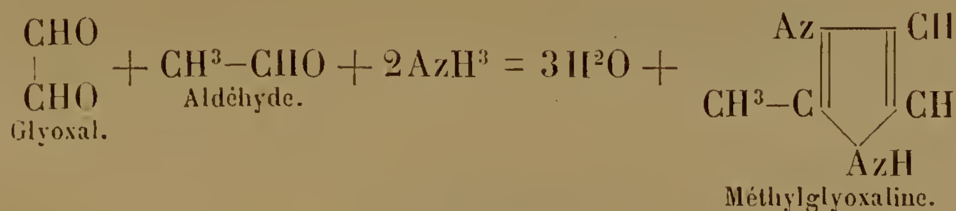
La glyoxaline cristallise en prismes très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 89°, bouillant à 255°. C'est une base secondaire s'unissant avec les iodures alcooliques en donnant des combinaisons que la soude décompose avec formation de glyoxalines alcooylées.

Le brome agit énergiquement sur les glyoxalines et donne des dérivés tribromés dans lesquels les trois atomes d'hydrogène des groupes CH sont remplacés par du brome. La glyoxaline tribromée est un composé acide, l'atome d'hydrogène du groupe AzH prenant des propriétés acides au voisinage de groupes électronégatifs.

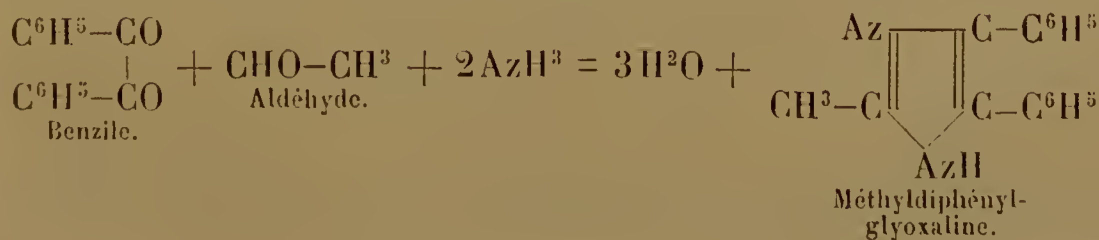
La glyoxaline peut présenter un certain nombre d'homologues; en effet les atomes d'hydrogène des groupes CH sont dissemblables; ils ont été désignés de la façon suivante :



Les dérivés mésosubstitués de la glyoxaline s'obtiennent en faisant agir l'ammoniaque sur un mélange de glyoxal et d'une aldéhyde grasse :

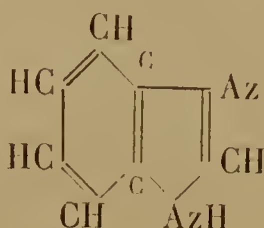


Cette réaction montre bien que la formation de la glyoxaline était précédée de celle de l'aldéhyde formique, comme nous l'avions admis plus haut. De même, on obtiendra les glyoxalines α ou β substituées en remplaçant le glyoxal par les o. diacétones. Ainsi l'ammoniaque réagit sur un mélange de benzile et d'aldéhyde en donnant la *mésométhyl β diphénylglyoxaline :*

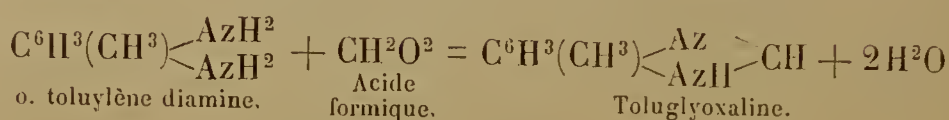


BENZOGLYOXALINE.

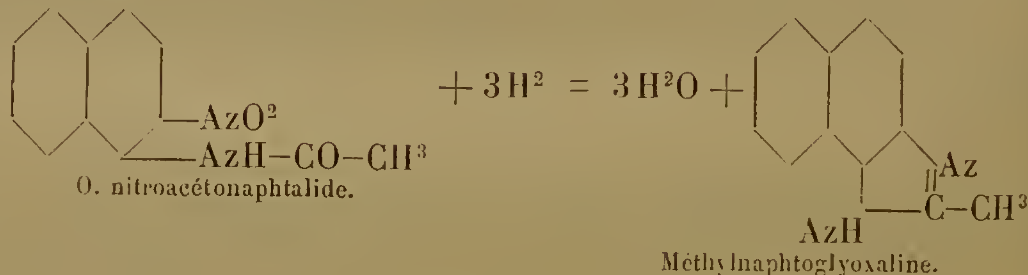
1293. — La benzoglyoxaline est la naphtaline correspondant à la glyoxaline ; tandis que dans la série ortho deux composés de cet ordre pouvaient se former, ici un seul composé est possible ; il a pour formule :



La toluglyoxaline se forme quand on traite l'o. toluylène diamine par l'acide formique (Hubner et Schupphaus) :

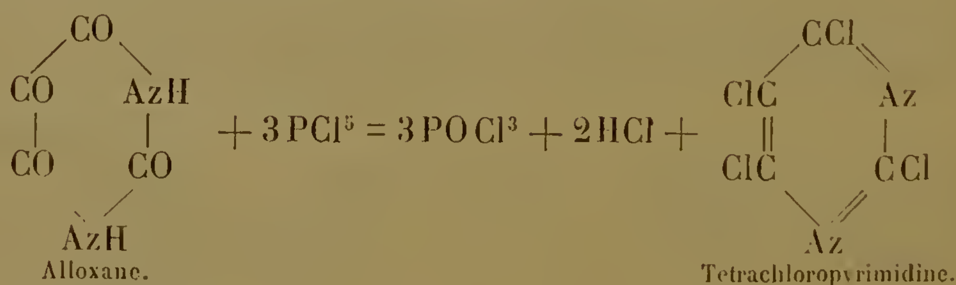


La toluglyoxaline cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 143°.
En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'o. nitro α acétonaphtalide, Lellmann a obtenu la *mésométhyl β naphtoglyoxaline* :



PYRIMIDINE.

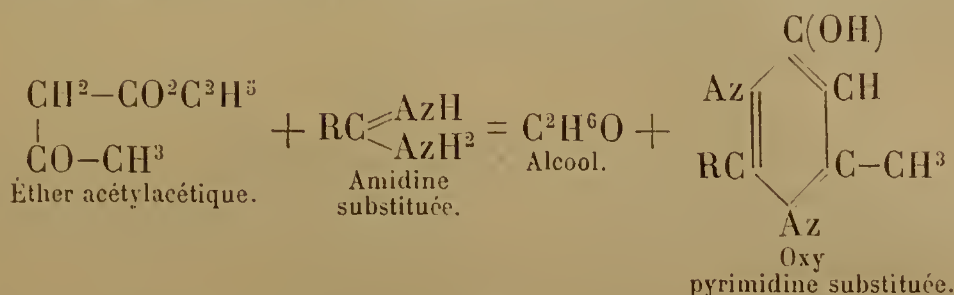
1294. — La pyrimidine n'a pas été isolée, mais on connaît son dérivé tétrachloré $C^4Cl^4Az^2$, qui se forme quand on chauffe pendant huit heures en vase clos à 120° un mélange d'alloxane et de perchlorure de phosphore :



On distille le produit de la réaction pour enlever l'oxychlorure

de phosphore, puis on verse le résidu dans l'eau glacée, et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe une huile qui se solidifie au bout de quelque temps, et forme des lamelles incolores fusibles à 67° (Ciamician et Magnanini).

On obtient les pyrimidines substituées en traitant les amidines substituées par l'éther acétylacétique en présence de soude (Pinner) :

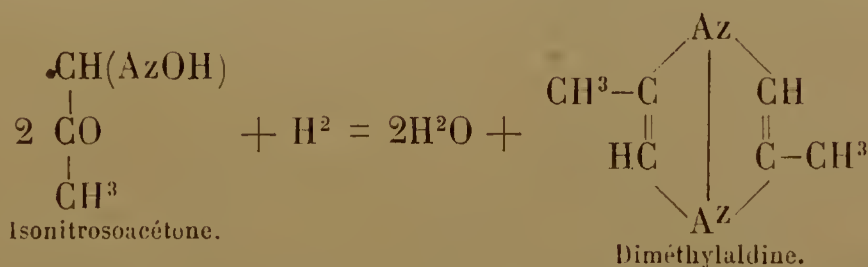


Le composé ainsi obtenu renferme encore un atome d'oxygène qu'il perd par distillation sur la poudre de zinc.

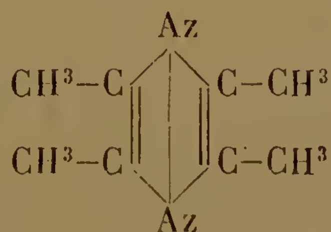
SÉRIE PARA.

1295. — Les composés présentant deux atomes d'azote en situation para, ne peuvent, bien entendu, pas former de noyaux pentagonaux, dans lesquels deux atomes quelconques sont toujours en situation ortho ou méta ; les principaux de ces composés sont les *aldines*, les *quinoxalines* et les *azines*.

Les *aldines* ou *kétines* sont les moins connues de ces composés. Elles se forment dans la réduction des acétones isonitrosées (V. Meyer et Treadwell) ; ainsi, quand on traite l'isonitrosoacétone par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient la *diméthylaldine* ou *kétine :*

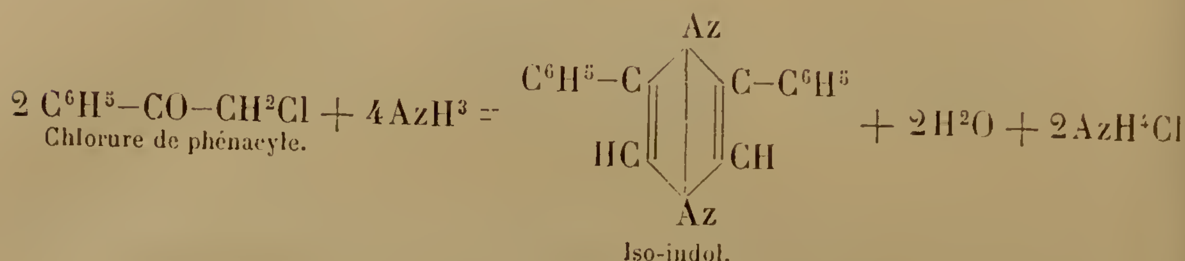


de même, la réduction de l'isonitrosométhyléthylcarbonyle fournit la *tétraméthylaldine* ou *diméthylkétine :*



Celle-ci est une base bien cristallisée, fondant à 86°, bouillant sans décomposition à 190°. Elle s'unit avec l'eau en formant un hydrate bien cristallisé en grandes aiguilles fusibles à 77°, facilement solubles dans l'eau.

On doit rattacher aux aldines l'*iso-indol*, qui est la diphénylaldine. Ce composé a été obtenu par Stædel en traitant le chlorure de phénacyle par l'ammoniaque :



L'iso-indol cristallise en lamelles fusibles à 195°, peu solubles dans les divers dissolvants, assez solubles dans l'acide acétique cristallisable.

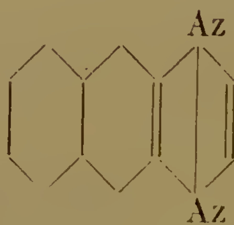
Il est à remarquer que le nom d'iso-indol ne convient guère à cette substance, qui a un poids moléculaire double de celui de l'indol.

QUINOXALINES.

1296. — Nous désignerons sous le nom de *quinoxalines* tous les composés contenant le noyau aldine à l'extrémité d'une chaîne de noyaux :

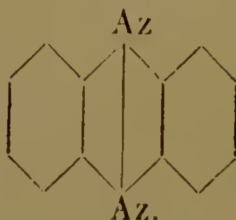


Quinoxaline.

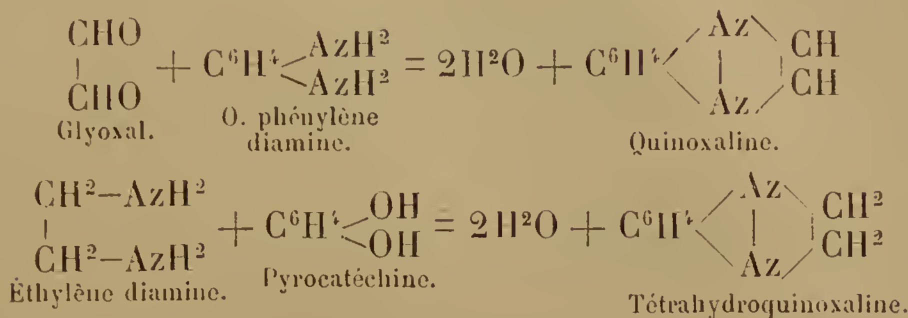


Naphtoquinoxaline.

tandis que nous réservons le nom d'*azines* à ceux où le noyau aldine est compris entre deux chaînes de noyaux (Hinsberg) :



On obtient les diverses quinoxalines dans l'action du glyoxal ou des α diacétones sur les o. diamines aromatiques :



On prépare donc la quinoxaline en chauffant à 50° une solution aqueuse d'o. phénylène-diamine, et y ajoutant une solution aqueuse de glyoxal; on précipite ensuite par la potasse et on agite avec de l'éther. La solution éthérée est évaporée, séchée sur la potasse, puis distillée.

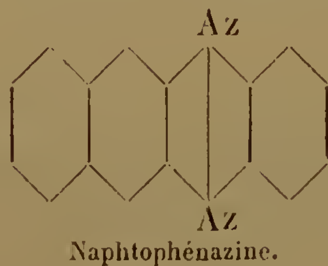
La quinoxaline bout à 220-223° et se prend par refroidissement en une masse cristalline fusible à 27°. Elle est très soluble dans l'eau froide, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Son dérivé tétrahydrogéné se forme, comme nous l'avons vu, en traitant l'éthylène-diamine par la pyrocatéchine (Merz et Ris). Il cristallise en lames fusibles à 96°, bouillant à 278°, formant des sels facilement dissociables par l'eau. Le ferricyanure de potassium le convertit en quinoxaline.

AZINES.

1297. — On connaît actuellement un grand nombre d'azines ; aussi, pour distinguer les nombreux isomères qui peuvent se former, est-il nécessaire d'adopter une nomenclature pour ces composés.

Nous avons dit que les azines sont formées d'un noyau aldine compris entre deux chaînes cycliques. On désigne le corps en faisant précéder le mot azine du nom des deux chaînes. Toutefois, si elles sont identiques, on ne répète pas leur nom :



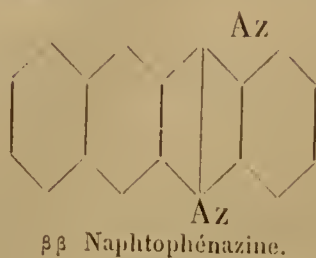
Naphtophénazine.



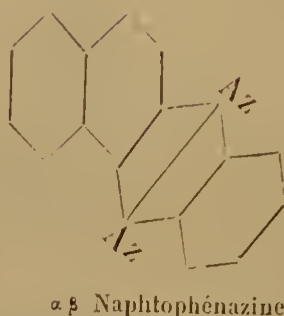
Phénazine.

Si les noyaux cycliques, au lieu d'être symétriques comme est le noyau benzénique, peuvent présenter des isoméries, il est

nécessaire de désigner les positions de ces noyaux qui font partie du groupe azine :



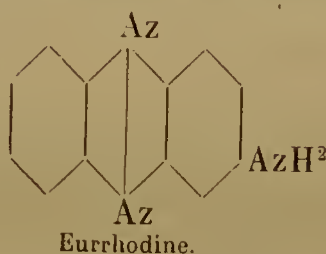
ββ Naphtophénazine.



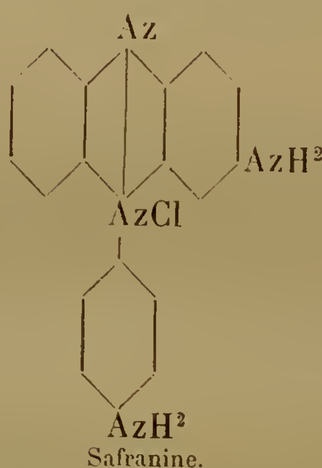
αβ Naphtophénazine.

Enfin les azines peuvent présenter des dérivés de substitution, chacune des chaînes cycliques pouvant être modifiée par substitution. Les dérivés amidés des azines sont de belles matières colorantes connues sous le nom d'*eurrhodines*.

Il faut y rattacher les *safranines* que l'on peut considérer comme des produits d'addition des eurrhodines avec les amines p. chlorées :



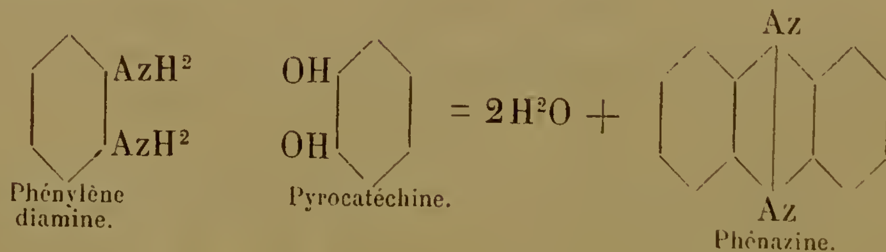
Eurrhodine.



Safranine.

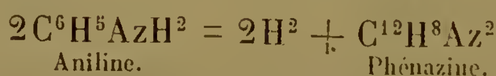
PHÉNAZINE.

1298. — La phénazine, connue depuis longtemps sous le nom d'azophénylène, se prépare en faisant réagir l'o. phénylène diamine sur la pyrocatéchine :



Phénylène diamine. Pyrocatéchine. Phénazine.

Elle se forme aussi en petite quantité quand on fait passer des vapeurs d'aniline dans un tube chauffé au rouge :

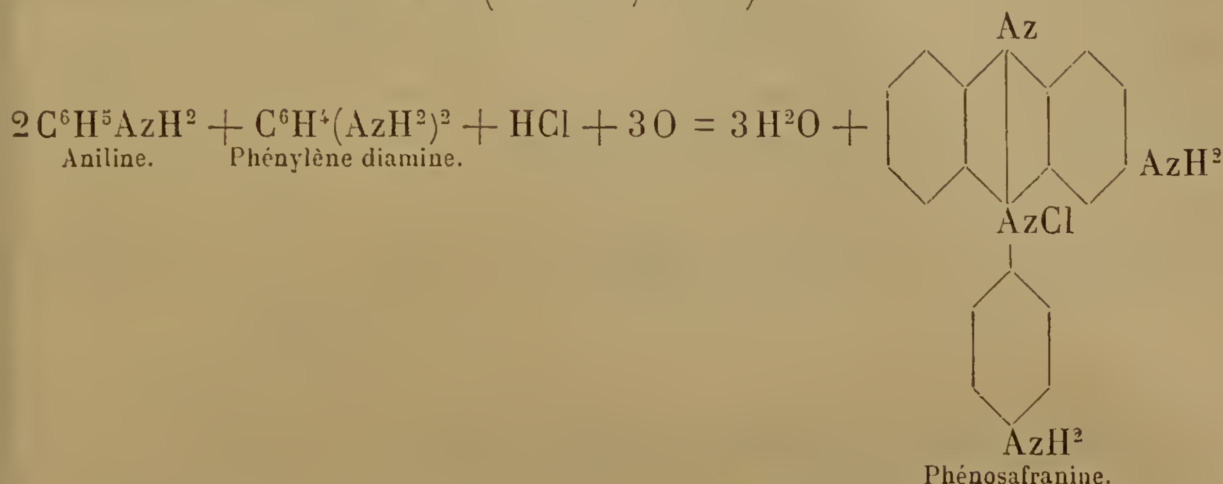


$$2C^6H^5AzH^2 = 2H^2 + C^{12}H^8Az^2$$

Aniline. Phénazine.

Elle cristallise en aiguilles jaunes brillantes, fusibles à 125°.

La safranine qui lui correspond ou *phénosafranine* se forme quand on oxyde par le bichromate de potassium et l'acide chlorhydrique un mélange d'une molécule de p. phénylène diamine et de deux molécules d'aniline (Nietzki, Witt)



Phénosafranine.

Cette réaction est générale et peut donner naissance à toute la série des safranines, en remplaçant l'aniline ou la p. phénylène diamine par des bases analogues ; toutefois il faut que dans l'une au moins des monamines employées la situation para soit libre ; il faut en outre que dans la p. diamine employée, un des groupes AzH^2 ne soit pas substitué et que l'une des places ortho par rapport à ce groupe soit libre. Ces différentes conditions sont faciles à comprendre à l'inspection du schéma qui représente la formation de ce corps.

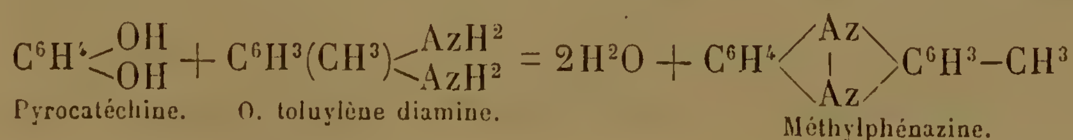
On obtient encore la phénosafranine en traitant l'amidoazobenzine par la nitrobenzine en présence de fer et d'acide chlorhydrique (Barbier et L. Vignon). Dans cette réaction, l'amidoazobenzine se scinde d'abord sous l'influence des réducteurs en aniline et phénylène-diamine.

La phénosafranine $C^{18}H^{15}Az^4Cl$ forme des aiguilles à reflet métallique, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude.

La phénosafranine se dissout dans l'eau avec une belle coloration rouge, elle teint directement la soie.

MÉTHYLPHÉNAZINE.

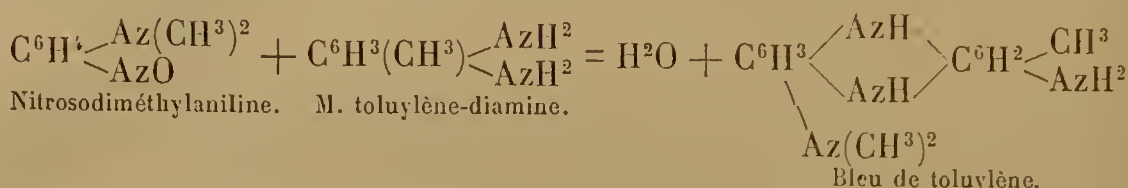
1299. — La méthylphénazine s'obtient comme la phénazine elle-même, en traitant la pyrocatéchine par l'o. toluylène diamine.



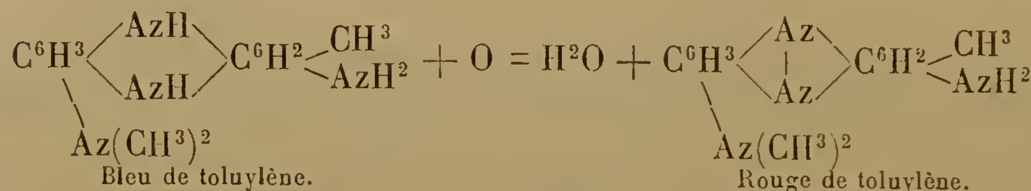
Méthylphénazine.

On chauffe le mélange à 220°, on l'épuise par l'eau chaude, puis par l'alcool, et on précipite cette dernière solution par l'eau bouillante. On obtient des aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 117°, facilement sublimables. A ce corps se rattachent deux matières colorantes importantes, le bleu et le rouge de toluylène.

Le *bleu de toluylène* se prépare par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la m. toluylène-diamine :



Ce corps, par oxydation, fournit le *rouge de toluylène :*



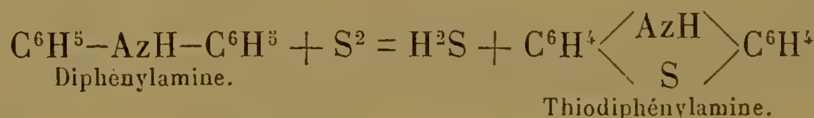
Enfin, quand on traite le rouge de toluylène par l'acide azoteux et l'alcool, le groupe AzH^2 est détruit, et on obtient une *triméthyleurrhodine*, qui cristallise en aiguilles rouges.

THIODIPHÉNYLAMINE.

1300. — Nous rattacherons à la phénazine la thiodiphénylamine, qui en diffère par substitution de SH à un atome d'azote :

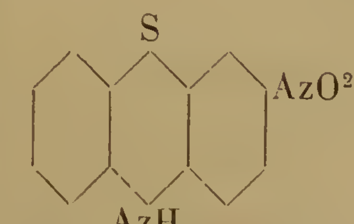


Ce corps s'obtient par l'action du soufre ou du chlorure de soufre sur la diphénylamine :

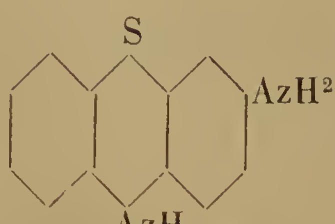


Elle cristallise en lamelles fusibles à 180°, bouillant sans décomposition à 370° ; elle est soluble dans l'alcool bouillant, la benzine et l'acide acétique. L'acide azotique fumant la convertit en un dérivé mononitré, qui, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit l'*amidothiodiphénylamine*. Celle-ci, oxydée par le chlorure ferrique, se convertit en imidothiodiphénylimide qui est une

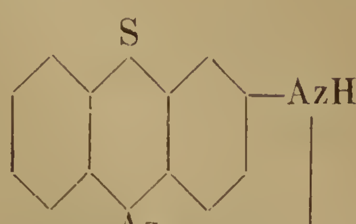
belle matière colorante d'un violet rouge. Les formules suivantes indiquent les relations de ces différents composés :



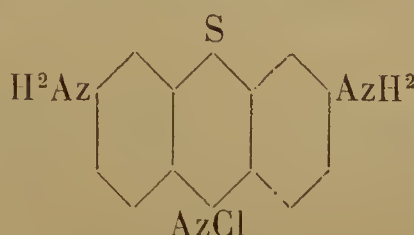
Nitrothiodiphénylamine.



Amidothiodiphénylamine.



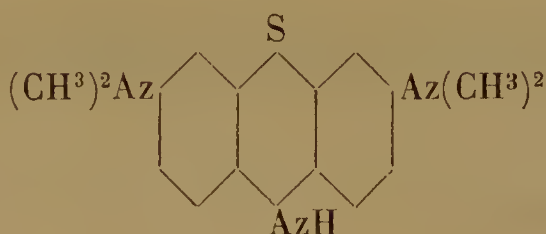
Imidothiodiphénylimide.



Violet Lauth.

Cette matière colorante a été obtenue par M. Lauth en oxydant au moyen du chlorure ferrique le produit de l'action du soufre sur la p. phénylène diamine. Elle cristallise en belles aiguilles renfermant deux molécules d'eau de cristallisation ; le produit industriel est le chlorozincate $C^{12}H^{10}Az^3SCl,ZnCl^2,\frac{1}{2}H^2O$; il est facilement soluble dans l'eau.

Lorsque l'on traite ce violet par l'alcool méthylique, on obtient un dérivé tétraméthylé connu sous le nom de *bleu de méthylène :*



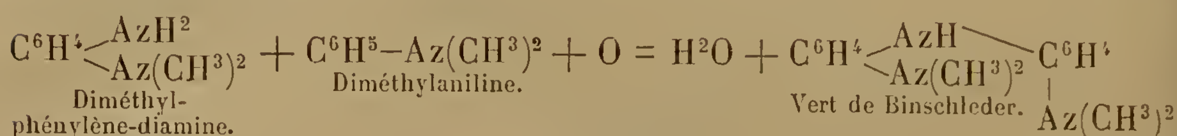
Celui-ci est une matière colorante très employée que l'on prépare de la façon suivante : on chauffe 10 kilogrammes de diméthylaniline avec 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 200 litres d'eau : puis on y verse peu à peu 5 kilogrammes d'azotite de potassium dissous dans 200 litres d'eau. La masse se colore en jaune et contient du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline. On fait alors passer un courant d'hydrogène sulfuré qui la réduit et la transforme en sulfhydrate d'amidodiméthylaniline. Quand la coloration jaune a disparu, on l'oxyde en ajoutant 200 litres de chlorure ferrique d'une concentration de 1 p. 100, puis on précipite la matière colorante par addition de sel en poudre.

Quand on le réduit, il se convertit en un leucodérivé, connu

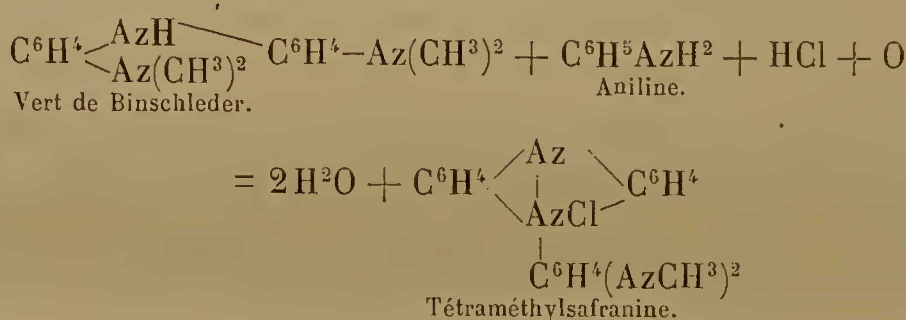
sous le nom de *blanc de méthylène* qui s'oxyde de nouveau facilement pour régénérer le bleu de méthylène.

Les rapports qui unissent les safranines au bleu méthylène peuvent facilement être mis en évidence de la façon suivante :

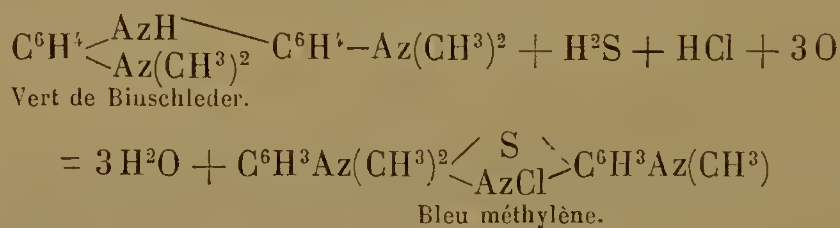
Quand on oxyde par le dichromate de potassium un mélange de diméthyl p. phénylène-diamine et de diméthylaniline, en empêchant la température de s'élever au-dessus de 30°, on obtient la *tétraméthyldiamidodiphénylamine* plus connue sous le nom de *vert de Binschleder*.



Ce composé oxydé à chaud en présence de chlorhydrate d'aniline donne la *tétraméthylsafranine* :



tandis que l'oxydation de ce même composé en présence d'hydrogène sulfuré fournit le bleu méthylène :



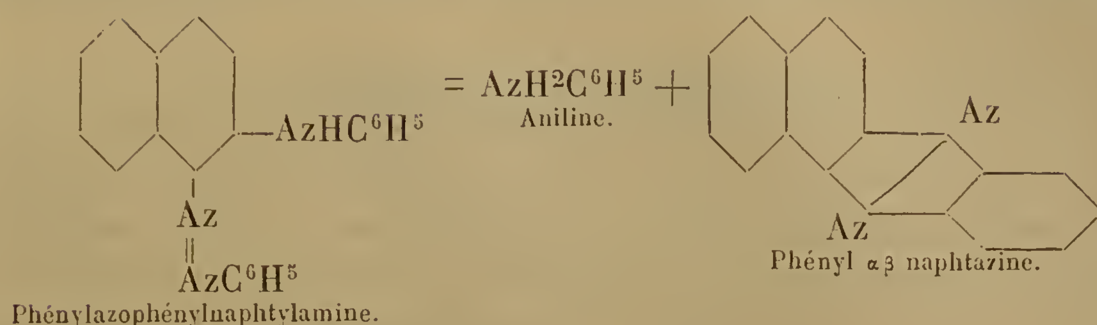
On peut donc envisager les safranines et le bleu méthylène comme deux séries de composés parallèles se rattachant l'une à la triphénylamine, l'autre à la thiodiphénylamine.

NAPHTAZINES.

1301. — Les phénonaphtazines possibles sont au nombre de deux suivant que l'union du groupe naphtaline se fait en situation $\alpha\ \alpha$ ou $\alpha{\cdot}\beta$.

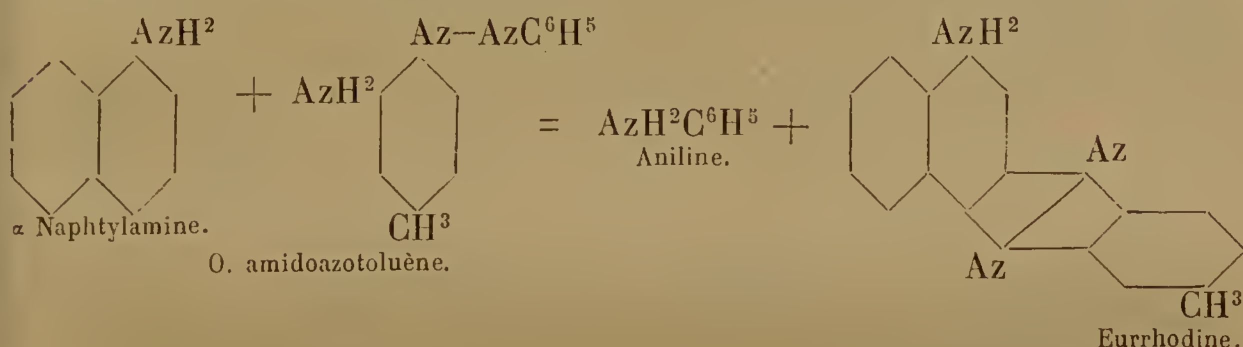
Lorsque l'on fait bouillir le dérivé azoïque de la phényl β naph-

tylamine avec l'eau, il se décompose d'après l'équation suivante :



Phénylazophénylnaphtylamine. Phényl αβ naphtazine.

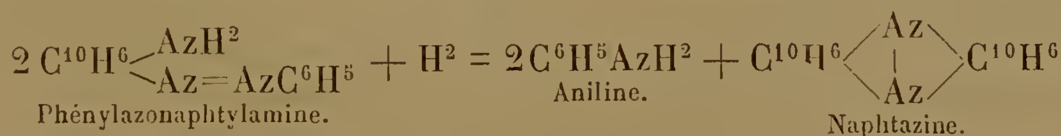
La phénylnaphtazine forme des cristaux jaunes, fusibles à 142°, sublimables à 200° en longues aiguilles. Si, dans la préparation précédente, on était parti de la toluazophénylnaphtaline, on eût obtenu de même la *tolunaphtazine*. Or à celle-ci se rattache un composé important, l'*eurrhodine* ou *amido-tolunaphtazine*. On l'obtient facilement en traitant l'o. amidoazotoluène par le chlorhydrate d'α naphtylamine.



α Naphtylamine. O. amidoazotoluène. Eurrhodine.

L'eurrhodine cristallise en prismes jaunes, insolubles dans la plupart des dissolvants neutres, solubles dans l'aniline et le phénol.

De même la réduction de la phénylazo β naphtylamine donne de l'aniline et de l'α β *naphtazine* :



$$2\,C^{10}H^6{<}^{AzH^2}_{Az=AzC^6H^5} + H^2 = 2\,C^6H^5AzH^2 + C^{10}H^6{<}^{Az}_{Az}{>}C^{10}H^6$$

Phénylazonaphtylamine. Aniline. Naphtazine.

Ce composé fond à 275° et se sublime aisément. Il se dissout dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique. Il est identique avec une substance obtenue autrefois par Laurent et désignée par lui sous le nom de *naphtase*, qui se forme par l'action de la chaux vive sur la nitronaphtaline.

PHÉNANTHROLINES.

1302. — On connaît quelques chaînes fermées renfermant les

deux atomes d'azote dans des noyaux différents ; tels sont les *phénanthrolines*.

On prépare la phénanthroline en chauffant pendant plusieurs heures un mélange de 100 grammes de chlorure double d'étain et de m. phénylène diamine, 15 grammes de dinitrobenzine, 100 grammes de glycérine et 100 grammes d'acide sulfurique concentré. On verse ensuite dans l'eau, on alcalinise le liquide, et on l'épuise par l'alcool éthéré. La solution éthérée abandonne par évaporation la phénanthroline impure. On la redissout dans l'éther, on l'agite avec l'acide chlorhydrique, et on évapore la solution chlorhydrique jusqu'à commencement de cristallisation, puis on y ajoute de l'alcool; enfin on convertit le chlorhydrate qui se précipite en dichromate, on fait cristalliser celui-ci, et on le décompose par l'ammoniaque diluée.

La réaction qui donne naissance à la phénanthroline est exprimée par le schéma

$$AzH^2-C^6H^4-AzH^2 + 2C^3H^8O^3 + O^2 = 8H^2O + \text{(Phénanthroline)}$$

M. phénylène diamine. — Glycérine. — Phénanthroline (CH, CH, CH, Az, C, Az, C, CH, CH, C, CH, CH, C, CH).

La phénanthroline peut donc être envisagée comme du phénanthrène dont deux groupes CH seraient remplacés par deux atomes d'azote.

Cette base cristallise en lames fusibles à 78°, bouillant au-dessus de 300°. Elle est insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther et la benzine. Elle forme un hydrate $C^{12}H^8Az^2,2H^2O$ fusible à 65°. Avec l'acide chlorhydrique, on obtient deux chlorhydrates : le chlorhydrate acide $C^{12}H^8Az^2,3HCl$, forme des lamelles incolores, insolubles dans l'alcool et qui se décomposent par l'eau avec formation du chlorhydrate neutre.

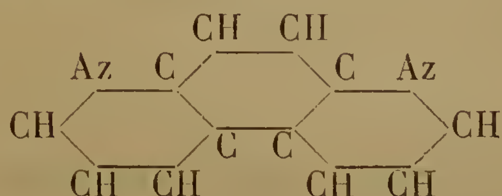
Quand on l'oxyde à froid par le permanganate de potassium, on la convertit en acide dipyridylcarbonique :

$$\underset{\text{Phénanthroline.}}{C^{12}H^8Az^2} + 2O^2 = \underset{\text{Acide dipyridyl-dicarbonique.}}{C^{10}H^6Az^2(CO^2H)^2}$$

qui perd de l'acide carbonique par l'action de la chaleur et donne l'α β dipyridyle.

PSEUDOPHÉNANTHROLINE.

1303. — Lorsque dans la réaction qui a donné naissance à la phénanthroline on remplace la m. phénylène diamine par le dérivé para, on obtient un isomère, la pseudophénanthroline dont la constitution est exprimée par la formule :



Elle cristallise en prismes incolores, fusibles à 173°, est très soluble dans l'alcool et les acides étendus, assez soluble dans l'eau, la benzine, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse l'abandonne sous forme d'un hydrate efflorescent paraissant contenir quatre molécules d'eau. L'oxydation par le permanganate le transforme en un acide dipyridyle carbonique, qui, lorsqu'on le chauffe, se convertit en β β dipyridyle.

CHAPITRE XIV

MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

1304. — Il nous reste à faire l'histoire d'un groupe de corps nombreux et importants, mais dont l'étude est relativement peu avancée, principalement à cause de la difficulté de purifier ces composés.

Les matières albuminoïdes sont en effet dénuées des propriétés qui nous ont permis de séparer la plupart des autres corps ; elles ne sont pas volatiles et sont incristallisables, généralement insolubles dans les liquides autres que l'eau ou quelques dissolutions salines ; elles ne fondent pas, et sont altérées souvent par l'emploi des réactifs les plus faibles.

Ces composés sont azotés ; certains d'entre eux renferment même du soufre ou du phosphore dans leur composition, ou du moins, il est imposible de leur enlever les dernières traces de ces corps sans les décomposer.

Les matières albuminoïdes sont tantôt solubles, tantôt insolubles dans l'eau, et les premières passent avec facilité à l'état insoluble ; on dit alors qu'elles se coagulent. Cette coagulation a lieu, tantôt spontanément, tantôt sous l'influence de la chaleur, tantôt sous celle des divers réactifs ; celles qui sont solubles sont douées d'un pouvoir rotatoire vers la gauche, de grandeur variable suivant la nature du dissolvant.

Les matières albuminoïdes insolubles se dissolvent toutes aisément dans la potasse étendue. Si l'on fait bouillir quelque temps et que l'on sature par l'acide acétique, il se précipite des flocons d'une matière albuminoïde presque exempte de soufre et de phosphore. Mulder, à qui est due la connaissance de ces faits, admettait que cette matière précipitée, la *protéine*, était identique

quelle que fût la matière albuminoïde qui lui avait donné naissance; de là le nom de *matières protéiques* sous lequel on désigne quelquefois ces composés. Des recherches plus précises ont montré que la protéine était en réalité différente suivant la matière albuminoïde dont elle provient.

Les acides très étendus dissolvent également les matières albuminoïdes et les convertissent en des produits d'hydratation, les syntonines, que nous décrirons plus loin. Les acides concentrés paraissent donner avec elles des produits de substitution. L'acide azotique les colore en jaune en donnant un corps nitré, l'acide xanthoprotéique; l'acide sulfurique concentré donne un dérivé sulfoconjugué.

RÉACTIONS DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

1305. — Les diverses matières albuminoïdes présentent toutes les caractères communs suivants :

1° Celles qui sont solubles se coagulent par la chaleur; cette coagulation paraît due à leur constitution physique plutôt que chimique; M. Grimaux a montré en effet que les diverses matières colloïdes présentent ce même phénomène, quelle que soit leur constitution, fussent-elles même entièrement minérales comme l'oxyde ferrique ou le pourpre de Cassius. Toutefois cette coagulation a lieu à une température déterminée pour une même matière albuminoïde, à condition qu'il y ait en solution une certaine quantité de sels étrangers.

2° Les matières albuminoïdes en dissolution dans l'eau ou les alcalis très étendus précipitent par l'alcool, le tannin, le phénol, l'acide picrique, les sels de plomb, de mercure, de platine. Avec les sels de cuivre, le précipité se forme également, mais il se dissout dans la potasse en donnant une belle liqueur violette. Cette réaction est assez sensible pour permettre de caractériser les albuminoïdes, même insolubles.

3° Une solution de mercure dans l'acide azotique concentré (réactif de Millon) les colore en rouge à la température de l'ébullition. Cette réaction appartient également à la tyrosine que nous verrons être un des produits de dédoublement constants des albuminoïdes (A. Gautier).

4° L'acide azotique concentré les colore en jaune; l'acide chlorhydrique fumant les dissout à chaud en se colorant en bleu.

CONSTITUTION DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

1306. — Tous ces composés présentent des compositions très voisines comprises entre les nombres suivants :

C....................	52,7	à	54,5
H....................	6,9	à	7,3
Az....................	15,4	à	17,0
O....................	20,9	à	23,5
S....................	0,8	à	2,2

composition que Lieberkühn avait exprimée par la formule $C^{72}H^{112}Az^{18}O^{22}S$, formule très élevée à cause de la nécessité d'y faire entrer le soufre au moins pour un atome. Toutefois, on a le droit de supprimer le soufre de la formule de l'albumine, comme l'avait déjà supposé Mulder. Le poids moléculaire de l'albumine ainsi trouvé paraît en effet beaucoup trop grand ; l'étude de ses produits de dédoublement, des combinaisons que l'albumine forme avec divers sels minéraux, conduit à un nombre beaucoup plus faible ; d'autre part, les grandes variations que présente la teneur en soufre, l'impossibilité de s'assurer que l'on a affaire à une espèce définie, permettent de supposer que les matières albuminoïdes telles que nous les connaissons sont toujours des mélanges, et que dans l'une d'elles une partie de l'oxygène est remplacée par du soufre.

Les premières notions précises sur la nature des matières albuminoïdes sont dues à M. Schützenberger, qui les a déduites de l'étude des produits de leur dédoublement par l'eau de baryte à 180°. Ces produits sont :

L'ammoniaque.
L'acide carbonique.
L'acide oxalique.
L'acide acétique.
La tyrosine.
Les acides amidés de la série $C^n H^{2n+1}AzO^2$ (leucines).
$C^n H^{2n-1}AzO^4$ (ac. aspartique).
Les leucéines $C^n H^{2n-2}Az^2O^4$.
Les glucoprotéines $C^n H^{2n}Az^2O^4$.

L'ammoniaque, l'acide carbonique et l'acide oxalique sont en quantité exactement nécessaire pour former de l'urée et de l'oxa-

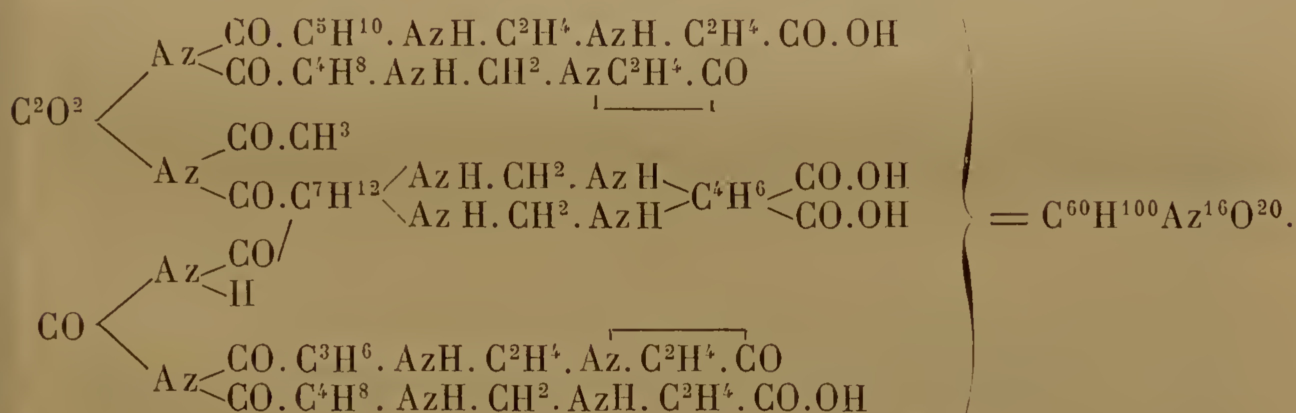
mide; aussi M. Schützenberger considère-t-il l'albumine comme une uréide (une partie de l'urée pouvant être remplacée par de l'oxamide) :



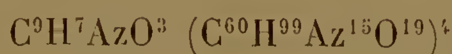
dont les atomes d'hydrogène sont substitués par les acides amidés que nous avons signalés plus haut.

L'acide acétique est un produit de dédoublement constant des albuminoïdes, et la quantité qui s'en forme correspond exactement à la moitié de l'urée qui a pris naissance.

Quelque compliquée que puisse être la molécule de l'albumine on peut, en se fondant sur les produits de dédoublement que nous venons d'étudier, indiquer pour l'albumine une première formule de constitution, qui, si elle doit être modifiée dans ses détails, représentera cependant la structure générale de la molécule de l'albumine et correspondra aux divers produits de dédoublement de ce corps. Ainsi M. Schutzenberger a proposé la formule suivante :



Cette formule $C^{60}H^{100}Az^{16}O^{20}$ correspond à un poids moléculaire égal à 1364. D'après M. Gautier, ce poids moléculaire serait environ 4 fois trop faible : de plus, le noyau tyrosine, qui est un des produits de dédoublement constant de l'albumine n'y est pas représenté. Aussi M. Gautier admet-il que la molécule d'albumine est formée d'un noyau de tyrosine uni avec perte de 4 molécules d'eau à 4 molécules de l'albumine dont nous avons écrit plus haut la formule :


$$C^9H^7AzO^3\ (C^{60}H^{99}Az^{15}O^{19})^4$$

Bien entendu dans ces formules chacun des groupes que nous

avons supposé y figurer peut être remplacé par ses homologues, et cette formule représente, non pas telle matière albuminoïde en particulier, mais la structure générale d'une matière albuminoïde.

CLASSIFICATION DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

1307. — Les produits de dédoublement des diverses matières albuminoïdes, tant animales que végétales, sont encore trop mal connus pour servir de base à une classification rationnelle des matières albuminoïdes ; toutefois, pour mettre un peu d'ordre dans l'étude de ces composés, nous les grouperons en cinq classes :

1° *Albumines proprement dites.* — Solubles dans l'eau, coagulables par la chaleur, ne précipitant ni par le chlorure de sodium, ni par le carbonate de sodium, ni par l'acide acétique ; elles sont précipitées par les acides minéraux moyennement concentrés. Ce groupe comprend l'*albumine* de l'œuf, celle du sang ou *sérine* et les diverses *albumines végétales.*

2° *Fibrines.* — Ces substances existent aussi sous deux modifications : solubles et insolubles dans l'eau ; seulement la modification soluble se coagule spontanément sous l'influence de causes encore inconnues. La modification insoluble ne se dissout pas dans le sel marin ; elle se gonfle dans les acides étendus et devient alors soluble dans la pepsine. Telles sont : la *fibrine* du sang, la *myosine.*

3° *Caséines.* — Insolubles dans l'eau et la solution de sel marin, très solubles dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique ; ces solutions ne coagulent pas par la chaleur. Nous y rangeons : la *caséine* du lait, les *albuminoses*, les *syntonines.*

4° *Globulines.* — Ces matières albuminoïdes sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans une solution de sel marin d'une concentration donnée ; les solutions coagulent par la chaleur ; elles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique étendu en se transformant en syntonines. Ce groupe comprend : la *vitelline*, la *globuline du sang.*

5° *Peptones.* — Ces corps ne sont pas de vraies matières albuminoïdes, mais plutôt leurs produits d'hydratation sous l'influence du suc gastrique. Elles sont solubles dans l'eau, dialysables ; leur solution n'est précipitée ni par les acides, ni par les alcalis, ni par la chaleur.

ALBUMINE.

1308. — Le blanc d'œuf constitue la matière première la plus commode pour la préparation de l'albumine soluble. Pour l'en retirer on bat les blancs d'œufs avec leur volume d'eau, on les filtre à travers un linge très fin, puis on précipite la solution par le sous-acétate de plomb, en évitant l'emploi d'un excès de ce sel. Le précipité est filtré, lavé avec soin et délayé dans l'eau, puis on y dirige un courant de gaz carbonique ; il se produit du carbonate de plomb et l'albumine entre en solution. On décante le liquide, on précipite par l'hydrogène sulfuré une petite quantité de plomb qui s'était dissous, puis on chauffe doucement vers 70°. Les premiers flocons d'albumine qui se précipitent emprisonnent le sulfure de plomb formé. On filtre sur du coton de verre, et on évapore dans une étuve à une température qui ne doit pas dépasser 40 à 50° (A. Wurtz).

L'albumine ainsi obtenue est encore certainement un mélange ; elle renferme au moins deux albumines dont l'une se coagule à 63° et a un pouvoir rotatoire $\alpha_J = -43°$, et dont l'autre se coagule à 74° et est moins lévogyre ($\alpha_J = -26°$) (A. Gautier) ; toutefois, comme on ne sait les séparer, les propriétés que nous indiquerons s'appliquent au mélange des albumines, tel que l'on l'obtient dans la préparation indiquée plus haut. C'est une masse amorphe, cassante, à peine jaunâtre, soluble dans l'eau en donnant un liquide épais, moussant fortement par l'agitation et très difficile à filtrer. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -35°,5$.

Lorsque l'on chauffe sa solution elle se coagule et cette coagulation est favorisée par la présence de sels neutres ; toutefois, l'albumine sèche peut être chauffée à 100° sans cesser d'être soluble dans l'eau.

La solution d'albumine est précipitée par addition d'alcool, d'éther, et le précipité formé ne se redissout plus dans l'eau. Le phénol, l'aniline, le tannin, l'acide picrique précipitent aussi l'albumine, mais vraisemblablement en se combinant avec elle.

Un grand nombre de sels métalliques précipitent l'albumine ; tels sont le sous-acétate de plomb (l'acétate neutre précipite faiblement), le sulfate de cuivre, le nitrate d'argent, le chlorure mercurique (le précipité est soluble dans un excès de l'un des deux précipitants. Le ferrocyanure de potassium et l'acide acétique précipitent aussi l'albumine.

Certains acides minéraux tels que l'acide azotique et surtout l'acide métaphosphorique coagulent l'albumine qui n'est au contraire pas précipitée par les acides chlorhydrique, acétique, lactique, phosphorique, etc. L'ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique concentré la dédouble en deux substances, à peu près en quantité égale : l'une, l'*hémiprotéine*, est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'autre, l'*hémialbumine*, se rapproche des peptones; elle est légèrement acide, soluble dans l'eau et ne coagulant plus par la chaleur (Schutzenberger). Enfin l'action ultime des acides sur l'albumine donne des produits d'hydratation analogues à ceux que fournissent les alcalis.

La potasse se combine avec l'albumine; si les solutions sont concentrées, le tout se prend en une masse gélatineuse soluble dans l'eau; la solution a perdu les propriétés de l'albumine; elle ne précipite plus par la chaleur, elle se coagule au contraire par l'acide acétique : l'albumine a été transformée en un nouveau corps, l'albuminose. Nous avons décrit plus haut l'action sur l'albumine des alcalis à haute température.

SÉRINE.

1309. — La *sérine* est l'albumine du sérum qui a été différenciée par Denis de l'albumine d'œufs. Cette albumine existe dans le commerce en grande quantité; elle provient du sérum des animaux abattus (un bœuf en fournit environ 800 gr.); celui-ci est décanté et le caillot qui s'est formé est divisé, puis essoré. Le liquide qui s'écoule, réuni au sérum primitif, est additionné d'un peu d'acide acétique, filtré et évaporé à une température de 45°. La sérine ainsi obtenue est toujours plus colorée que l'albumine d'œufs. Cette sérine n'est pas pure; on ne peut la purifier comme l'albumine d'œufs, car son albuminate, décomposé par l'acide carbonique, la fournit sous sa modification insoluble. Le meilleur moyen de la purifier des sels étrangers consiste à la redissoudre dans l'eau, à ajouter quelques gouttes d'acide acétique pour précipiter l'albuminose qu'elle pourrait contenir, puis à neutraliser par le carbonate de sodium, et à la soumettre à la dialyse après l'avoir additionnée d'un peu d'acide cyanhydrique pour l'empêcher de se putréfier. Les sels étrangers dialysent, et l'on évapore la solution dans le vide à basse température.

Les propriétés générales de la sérine sont les mêmes que celles

de l'albumine; aussi nous contenterons-nous de signaler les différences entre ces deux corps. Le pouvoir rotatoire de la sérine est plus grand que celui de l'albumine : $\alpha_D = -56°$.

L'alcool précipite les solutions de sérine comme celles d'albumine, mais si l'on ne prolonge pas le contact entre le précipité et l'alcool, le précipité de sérine se redissout dans l'eau, tandis que l'albumine est immédiatement précipitée sous sa modification insoluble.

L'éther, bien exempt d'alcool, ne précipite pas la sérine.

Les albumines végétales, beaucoup moins étudiées, possèdent les mêmes propriétés générales. On peut en préparer facilement au moyen des pois. Ceux-ci sont écrasés avec un peu d'eau; le liquide qui s'écoule, précipité par l'acide acétique et filtré, est soumis à la dialyse; le liquide qui reste dans le dialyseur présente toutes les réactions de l'albumine.

On peut doser l'albumine dans les liquides, en la coagulant, soit au moyen de la chaleur, soit au moyen d'une solution alcoolique de phénol: le précipité qui se forme est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool et à l'éther, puis séché et pesé.

L'albumine a reçu de nombreuses applications. Elle constitue pour nous un aliment indispensable; elle est employée pour clarifier les vins, dont elle précipite les matières en suspension en se coagulant; enfin son principal usage réside dans les apprêts des couleurs destinées à l'impression.

FIBRINES.

1310. — Le groupe des fibrines est très voisin des globulines; il comprend deux corps principaux, la fibrine et la myosine.

La fibrine existe dans le sang sous forme soluble et peut en être retirée en battant le sang avec un petit balai, puis épuisant par les divers dissolvants les filaments de fibrine qui s'y attachent. La coagulation de la fibrine du sang a lieu spontanément dès que le sang est sorti des vaisseaux, ou, d'une façon plus générale, lorsqu'il se trouve en contact avec un corps étranger ou même avec la paroi de ces vaisseaux dépourvue de son épithélium; aussi les nombreuses théories sur la coagulation du sang se heurtent-elles toutes à une difficulté encore non résolue : Pourquoi la fibrine ne se coagule-t-elle pas dans les vaisseaux sanguins? On peut en effet sur un animal vivant poser 2 ligatures sur un

vaisseau sanguin, détacher le segment ainsi délimité et le placer sous une cloche desséchante; l'eau s'évapore, les matériaux du sang deviennent solides sans que la fibrine soit modifiée; on peut en effet redissoudre dans l'eau le résidu solide, et le liquide obtenu se coagule spontanément au bout de quelque temps.

D'après Denis, la fibrine ne préexisterait pas dans le sang; on y rencontrerait une matière, nommée *plasmine*, précipitable du sang par addition de sel marin solide et qui se dédoublerait en fibrine insoluble et une albumine soluble.

D'après Schmidt, au contraire deux éléments du sang, la matière fibrinogène et la matière fibrinoplastique s'unissent pour former la fibrine insoluble; ces deux matières, isolables toutes deux, ne se coagulent pas séparément, mais donnent un précipité de fibrine quand on mélange leurs solutions.

La fibrine forme une masse blanche, élastique, devenant dure et cassante par la dessiccation; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et les dissolutions salines; ces dernières la gonflent et la transforment en une sorte de gelée; il semble même s'en dissoudre une petite quantité au bout d'un certain temps. L'acide chlorhydrique à $\frac{2}{1000}$ la dissout et la transforme en syntonine; l'addition de pepsine à cette solution la convertit en peptone.

MYOSINE.

1311. — La *myosine* existe à l'état soluble dans nos muscles; sa coagulation produit la rigidité cadavérique. D'après Kühne on peut se procurer la myosine soluble en détachant sur une grenouille les muscles du rachis et des cuisses, et les congelant brusquement à — 40°. On les broie à cette température, et on les soumet à la presse en les laissant se réchauffer. On obtient ainsi un liquide (environ une goutte par grenouille), qui se coagule spontanément au bout de quelque temps.

La myosine coagulée se prépare en prenant de la viande finement hachée et lavée à l'eau, et l'épuisant à froid par une solution de sel marin à 10 %. Au bout de quelques heures, on filtre la solution et on y place un morceau de sel gemme pur. La myosine se sépare en flocons à mesure que le sel se dissout.

La myosine coagulée ressemble beaucoup à la fibrine; la principale différence est sa solubilité dans les solutions de sel marin au dixième, et sa précipitation par un excès, soit d'eau, soit de sel.

Le gluten, ou matière albuminoïde de la farine, renferme une matière albuminoïde désignée sous le nom de *gluten-fibrine*. On la prépare en épuisant le gluten par l'alcool étendu, distillant la solution, puis reprenant le résidu par l'alcool absolu bouillant, et précipitant la solution par l'éther.

La gluten-fibrine forme des croûtes jaunâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, facilement solubles dans les acides et les alcalis dilués ainsi que par les solutions métalliques.

GLOBULINES.

1312. — Denis a retiré du sang de poulet une matière albuminoïde qu'il désigna sous le nom de *globuline* et qu'il préparait de la façon suivante : le sang, défibriné, est additionné de son volume d'une solution de sel marin au dixième et agité de temps en temps ; au bout de quelques heures, il se rassemble au fond une masse visqueuse que l'on lave, d'abord avec une solution salée, puis avec l'eau pure ; le résidu forme une masse incolore, translucide, qui est la globuline.

Elle est insoluble dans l'eau pure, devient visqueuse et filante dans la solution de sel marin à 10 °/₀ et finit même par s'y dissoudre. Cette solution est coagulée par addition d'eau, d'alcool, d'un alcali ou d'un acide.

On rencontre dans le jaune d'œufs, dans le caviar, dans le cristallin, une matière albuminoïde désignée sous le nom de *vitelline* qui est très voisine de la précédente. Pour la préparer, on agite à plusieurs reprises les jaunes d'œufs avec l'éther qui dissout la matière grasse et la matière colorante jaune, puis on dissout le résidu dans le sel marin au dixième, on filtre et on précipite la vitelline par addition d'eau. La vitelline présente les propriétés des globulines ; elle n'est pas précipitée de sa solution par addition de sel en poudre ; elle se dissout sans altération dans les solutions très faibles de soude, et en est précipitée par l'acide acétique.

CASÉINES.

1313. — Sous le nom de caséines, nous décrirons deux matières bien différentes ; l'une est la caséine que l'on trouve dans le lait, l'autre est un produit de transformation de l'albumine, l'*albuminose*. On peut retirer la caséine du lait écrémé en l'étendant de

3 fois son volume d'eau, et ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique étendu, puis recueillant le précipité, et le lavant à l'eau, à l'alcool et l'éther. On obtient une caséine plus pure, en soumettant à la dialyse le lait écrémé, filtrant le liquide, et le précipitant par l'acide acétique.

La caséine du lait paraît être un mélange ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans une trace d'alcalis, et même de phosphate de sodium. Ces solutions ne sont pas coagulées par la chaleur, mais elles le sont par les acides les plus faibles ainsi que par la pepsine.

La caséine jouit, comme les acides amidés, de la propriété de s'unir avec les acides et avec les bases; ainsi on connaît un chlorhydrate, un chloroplatinate, un sulfate de caséine; de même on obtient des combinaisons mieux définies avec la potasse, la magnésie, l'oxyde de cuivre.

L'*albuminose* prend naissance dans l'action des alcalis sur les matières albuminoïdes. Ici encore, il est probable que l'on n'a pas affaire à une espèce définie, mais à un mélange. Pour la préparer, on prend une solution concentrée d'albumine, on y ajoute en remuant de la potasse, jusqu'à ce que le tout soit pris en une masse gélatineuse, puis on divise cette masse, on la place dans un linge et on la lave jusqu'à ce que le liquide ne soit plus alcalin ; on la dissout dans l'eau, et on précipite la solution acétique.

L'albuminose possède la plupart des réactions de la caséine dont elle se distingue par les deux caractères suivants : Elle se dissout dans un excès d'acide acétique ; elle offre une teneur en soufre beaucoup faible que la caséine.

La *syntonine* ou *acidalbumine* prend naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique à $\frac{1}{1000}$ sur les matières albuminoïdes. Au bout de quelques heures de contact, on filtre, et on précipite le liquide filtré par le carbonate de sodium en ayant soin de ne pas en employer un excès : le précipité qui se forme est la syntonine. Cette matière présente toutes les propriétés des albuminoses ; toutefois sa solution dans l'eau de chaux se coagule par la chaleur, ce que ne fait pas l'albuminose.

Les diverses matières végétales renferment fréquemment des caséines que l'on peut en extraire en coagulant les sucs des plantes par la chaleur, filtrant et additionnant d'acide acétique.

Le gluten renferme aussi une caséine que l'on extrait en l'épuisant par l'alcool et faisant digérer le résidu insoluble avec de la potasse diluée. Au bout de 24 heures on filtre et on précipite par l'acide acétique. Les flocons qui se séparent sont purifiés par lavages à l'eau, puis à l'alcool absolu.

La gluten caséine est insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans les acides; lorsqu'on la fait bouilir avec l'eau, elle perd la propriété de se dissoudre dans les acides et même à froid dans les alcalis.

PEPTONES.

1314. — Les *peptones* sont des produits de transformation des matières albuminoïdes sous l'influence du suc gastrique. On les prépare en mettant digérer à 44° la matière albuminoïde purifiée autant que possible avec de l'acide sulfurique à $\frac{3}{1000}$ et de la pepsine.

Quand la matière albuminoïde est dissoute, on filtre, on précipite exactement l'acide sulfurique par la baryte, on filtre de nouveau et on évapore à basse température. Le liquide sirupeux est précipité à plusieurs reprises par l'alcool; les premiers précipités entraînent la matière colorante; les derniers sont de la peptone pure (Henninger).

Les peptones sont des produits d'hydratation des matières albuminoïdes et de fait elles donnent à l'analyse une teneur plus forte en hydrogène; par l'action de l'anhydride acétique, qui agit comme déshydratant, elles fournissent un composé qui est un véritable albuminoïde.

Les peptones sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther : elles sont dialysables quoique assez difficilement. L'acide azotique, le ferrocyanure et l'acide acétique ne les précipitent pas; ces deux réactions les distinguent des autres matières albuminoïdes; elles sont au contraire précipitées par le tannin, l'acide picrique. Additionnées d'un peu de sulfate de cuivre et de potasse, elles donnent une coloration rose (réaction du biuret).

HÉMOGLOBINE.

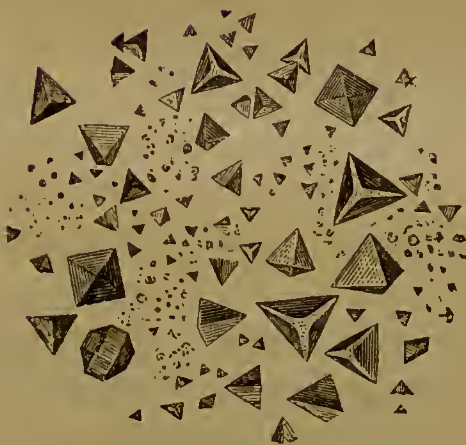
1315. — Les globules du sang renferment, outre la globuline dont il a été question plus haut, une matière colorante désignée sous le nom d'*hémoglobine*. Cette substance, qui peut être obtenue cristalisée, peut fixer de l'oxygène en donnant un autre composé

également cristallisé que l'on rencontre dans le sang artériel.

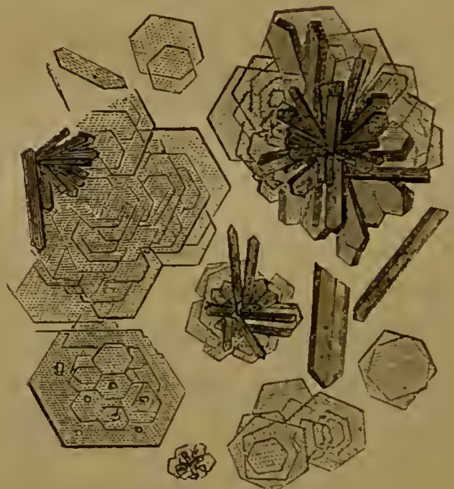
Les sangs des divers mammifères fournissent tous de l'hémoglobine et de l'oxyhémoglobine; toutefois la forme des cristaux obtenus varie suivant l'espèce animale qui les a fournis. On peut retirer l'oxyhémoglobine du sang de cheval (qui offre la propriété de se coaguler très lentement), en mélangeant ce sang de 10 fois son volume d'une solution de sel marin à 10 p. 100 et le refroi-



Hémoglobine de sang humain.



Oxyhémoglobine de sang de cochon d'Inde.



Oxyhémoglobine de castor.

Fig. 91.

dissant à 0°. Les globules se déposent. Le lendemain, on décante le liquide surnageant et on introduit les globules additionnés d'un peu d'eau dans leur volume d'éther et on agite vivement; les globules se dissolvent; on filtre rapidement et on ajoute au liquide un quart de son volume d'alcool. Il se dépose des cristaux d'oxyhémoglobine. Toutes ces opérations doivent être exécutées à la température de 0°, l'hémoglobine se détruisant par la moindre élévation de température.

L'oxyhémoglobine est soluble dans l'eau et est précipitée par addition d'alcool, et surtout d'alcool éthéré. Lorsque l'on chauffe l'hémoglobine en solution aqueuse, et mieux en présence d'acides ou d'alcalis, elle se dédouble en une globuline, et une nouvelle matière colorante, l'*hématine;* soumise à l'action des réducteurs, ou abandonnée en solution à l'abri du contact de l'air, l'oxyhémoglobine perd une partie de son oxygène et se convertit en hémoglobine réduite. Celle-ci, également cristallisable, est de couleur noire; elle a la propriété de fixer de nouveau l'oxygène en se transformant en oxyhémoglobine. C'est à elle que le globule sanguin doit la propriété de pouvoir transporter l'oxygène qu'il absorbe dans nos poumons, jusqu'au sein de nos tissus.

L'hémoglobine et l'oxyhémoglobine ont des solutions colorées qui présentent au spectroscope des bandes d'absorption spéciales. Lorsque l'on interpose avant le collimateur une solution très diluée de ces corps, on voit apparaître des bandes d'absorption placées ainsi que l'indique la figure.

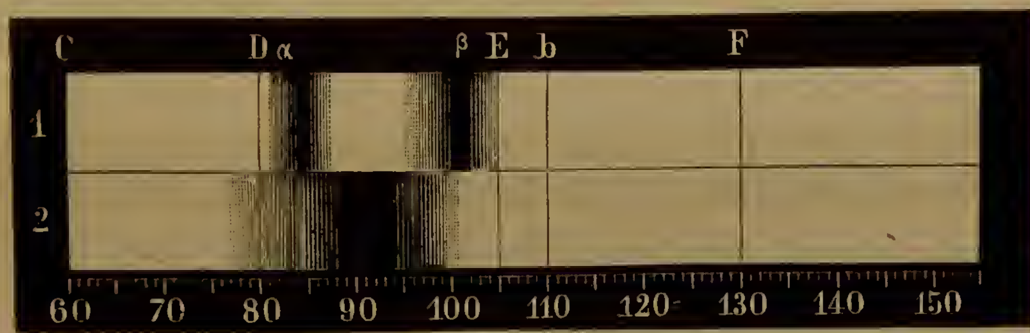


Fig. 92.

Pour caractériser le sang par cette réaction, on l'agite avec de l'air et on observe les deux bandes caractéristiques de l'oxyhémoglobine; puis on ajoute à la solution un réducteur tel que l'hydrosulfite ou le sulfhydrate d'ammoniaque et on voit ces bandes remplacées par la bande unique de l'hémoglobine réduite.

HÉMATINE.

1316. — Nous avons dit que l'oxyhémoglobine se dédoublait sous l'influence des acides étendus en une globuline et une matière colorante, l'*hématine*. On peut la préparer en agitant du sang défibriné avec deux fois son volume d'éther contenant 25 p. 100 d'al-

cool. Au bout de 24 heures, le sang est coagulé ; on décante l'éther et on épuise le précipité par de nouvel éther alcoolisé contenant 2 p. 100 d'acide oxalique. La solution se colore en rouge brun ; on la sature exactement d'éther ammoniacal, puis on lave le précipité à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

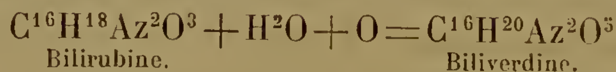
L'hématine est une poudre brune, amorphe, répondant à la formule $C^{68}H^{70}Az^{8}Fe^{2}O^{10}$. On peut la chauffer à 180° sans la décomposer. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans l'alcool acidulé, ainsi que dans l'ammoniaque et les alcalis. Elle a la propriété de s'unir avec l'acide chlorhydrique en formant un chlorhydrate cristallisé ou *hémine ;* celui-ci forme de petites lames rhomboïdales microscopiques solubles dans l'eau, insolubles dans l'acide acétique.

Lorsque l'on traite l'hématine par l'hydrogène naissant, on la convertit en une matière colorante jaune, que l'on rencontre dans les urines, et que l'on a nommée *urobiline.* Cette même substance peut être obtenue par hydrogénation de la bilirubine ou matière colorante de la bile, ce qui établit une relation entre celle-ci et l'hématine.

Cette *bilirubine* $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{3}$ peut être retirée de la bile ou plus aisément des calculs biliaires. On épuise ceux-ci par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, puis on dissout le résidu dans le chloroforme bouillant et on la précipite par addition d'alcool.

Elle se dépose en prismes orthorhombiques orangés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther, plus solubles dans le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone.

Elle se dissout également dans les alcalis avec lesquels elle forme de véritables combinaisons. En solution aqueuse, elle absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en biliverdine.



$$\underbrace{C^{16}H^{18}Az^{2}O^{3}}_{\text{Bilirubine.}} + H^{2}O + O = \underbrace{C^{16}H^{20}Az^{2}O^{5}}_{\text{Biliverdine.}}$$

C'est à cette biliverdine que la bile altérée doit sa couleur verte.

On peut retrouver des traces de bilirubine par la réaction suivante. Si l'on verse une solution alcaline de ce corps au dessus d'acide azotique, on voit se développer dans la zone de séparation de ces deux liquides, une série d'anneaux verts, bleus, violets, rouges et jaunes.

MATIÈRES COLLAGÈNES.

A côté des matières albuminoïdes, se trouve un groupe de substances très voisines que l'on a souvent confondues avec elles et qui constituent les matières collagènes. Les plus importantes sont l'osséine et le chondrogène ; ces substances ont la propriété de se transformer en donnant la gélatine et la chondrine.

Ces matières présentent une composition notablement différente de celle des albuminoïdes comme le montrent les chiffres suivants :

	ALBUMINE	GÉLATINE
C	53,0	50,5
H	7,0	6,9
Az	16,0	18,8
O et S	23,0	23,8

Aucune de ces substances ne paraît exister dans le règne végétal.

GÉLATINE.

1317. — Les os renferment, outre leurs éléments minéraux, une substance organique que l'on en peut extraire en mettant macérer un os dans l'acide chlorhydrique étendu ; le phosphate et le carbonate de calcium se dissolvent, et l'*osséine* reste. C'est une substance élastique, demi-transparente, insoluble dans l'eau froide, se racornissant dans l'alcool. Par ébullition prolongée avec l'eau, et mieux sous pression, l'osséine se dissout et se convertit en *gélatine*.

La gélatine se fabrique en grand pour les besoins de l'industrie. Des déchets de peau, des cornes, des fragments d'os sont d'abord abandonnées avec un lait de chaux qui dissout un certain nombre d'impuretés ; ensuite on les lave et on les laisse macérer avec de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout les sels minéraux, puis on les fait bouillir avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci se prenne en masse par le refroidissement. On la verse alors dans des moules ; on divise le bloc de gelée en lames minces que l'on met sécher à l'air libre.

Pour préparer la colle forte, qui est une variété spéciale de gélatine, on prolonge l'ébullition de la solution jusqu'à ce que la majeure partie de l'eau soit évaporée, et on la coule directe-

ment dans des moules : la gélatine ainsi obtenue est plus colorée, et ne se prend plus en gelée quand elle est étendue, mais est beaucoup plus adhésive.

La gélatine se gonfle dans l'eau froide sans s'y dissoudre ; dans l'eau chaude elle se dissout et forme une solution limpide après refroidissement quand elle en contient moins de 3 0/0, sinon elle se prend en gelée.

La solution est lévogyre : elle n'est précipitée ni par les alcalis, ni par les acides qui lui font perdre la propriété de se prendre en gelée. L'alun, les acétates de plomb ne la précipitent pas.

Elle donne au contraire un précipité par l'alcool, le chlorure mercurique, le tannin. Le sulfate de cuivre et la potasse donnent avec sa solution une liqueur bleue qui devient rouge à l'ébullition sans déposer d'oxydule.

La gélatine est attaquée par les alcalis et les acides en donnant des produits analogues à ceux que donnent les matières albuminoïdes ; il faut toutefois remarquer que l'acide $C^nH^{2n+1}AzO^2$ prédominant dans le dédoublement de la gélatine est le glycocolle, tandis que ce corps ne se rencontrait pas dans les produits de dédoublement des albuminoïdes.

CHONDRINE.

1318. — Les cartilages renferment une substance différente de l'osséine, le *chondrogène*. Cette substance donne par ébullition avec l'eau un corps analogue à la gélatine, la *chondrine*. La matière première la plus commode pour la préparer est formée par les cartilages des fausses côtes. On les traite comme on avait traité les os pour la gélatine. La chrondrine se différencie de la gélatine par les caractères suivants :

Elle est précipitée par les acides minéraux, même les plus faibles, ainsi que par l'alun ; le précipité est soluble dans un excès de réactif.

L'acétate et le sous-acétate de plomb la précipitent entièrement de ses solutions. Ses autres propriétés sont identiques avec celles de la gélatine.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME QUATRIÈME.

CHAPITRE VI

SÉRIE AROMATIQUE.

CHAPITRE VII

COMPOSÉS A 7 ATOMES DE CARBONE.

CHAPITRE VIII

GROUPE DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.

CHAPITRE IX

GROUPE DE LA NAPHTALINE.

CHAPITRE X

GROUPE DE L'ANTHRACÈNE.

CHAPITRE XI

GROUPE DU THIOPHÈNE.

CHAPITRE XII

SÉRIE DE LA PYRIDINE.

CHAPITRE XIII

NOYAUX A 2 ATOMES D'AZOTE.

CHAPITRE XIV

MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

7837-87. — Corbeil. Imprimerie Crété.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DE LA CHIMIE ORGANIQUE

Tomes III et IV.

C

D

E

N

Q

U

V

X

Z

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE DE LA CHIMIE ORGANIQUE.



CORBEIL. — Imprimerie CRÉTÉ.



